THERMISCHE UND ELEKTRONENSTOSS-INDUZIERTE ISOMERISIERUNGEN VON HOMOADAMANTAN

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

ROLAND MÜLLER

aus Ravensburg

1983

THERMISCHE UND ELEKTRONENSTOSS-INDUZIERTE ISOMERISIERUNGEN VON HOMOADAMANTAN

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

ROLAND MÜLLER

aus Ravensburg

1983

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 22.Februar 1983
Dekan: Prof.Dr.J.Strähle
1. Berichterstatter: Prof.Dr.Klaus-Peter Zeller
2. Berichterstatter: Prof.Dr.Ernst Bayer

Gesamtherstellung: **aku** - Fotodruck GmbH, 8600 Bamberg

Herrn Prof.Dr.Klaus-Peter Zeller danke ich recht herzlich für die großzügige Förderung dieser Arbeit, für die fruchtbaren Diskussionen und die wertvollen Anregungen und Ratschläge.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547612_0033

Den Eltern

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Deuterierung und ^{13}C-Markierung des Homoadamantans	4
2.1	[4,4-D_2]-Homoadamantan	4
2.1.1	Die isomeren Homoadamantancarbonsäuren	4
2.1.2	Homoadamantan-3-carbonsäure und [4,4-D_2]-Homoadamantan-3-carbonsäure	8
2.1.3	[4,4-D_2]-Homoadamantan, Deuteriumgehalt	10
2.2	[3,6-D_2]-Homoadamantan	10
2.2.1	Homoadamantan-2,7-dion-3,6-dicarbonsäuredimethylester	11
2.2.2	[3,6-D_2]-Homoadamantan, Deuteriumgehalt	11
2.3	^{13}C-NMR Spektren der Homoadamantane	13
2.4	Weitere Deuterierungsversuche	17
2.4.1	Homoadamantan-3,6-dicarbonsäure	17
2.4.2	Reduktion von Tosylhydrazonen	20
2.4.2.a)	Catecholboran	20
2.4.2.b)	Komplexe Metallhydride	22
2.4.3	Reduktion der Dithiolane	22
2.5	[4-^{13}C]-Homoadamantan	23
2.5.1	Homologisierung von Adamantanon zu [5-^{13}C]-Homoadamantan-4-on, [4-^{13}C]-Homoadamantan	23
3.	Elektronenstoßinduzierte Umlagerung des Homoadamantans	25
3.1	Massenspektrometrische Untersuchungsmethoden	25
3.1.1	Metastabile Ionen	25
3.1.2	Stoßaktivierungs-Massenspektrometrie	30
3.1.3	Bestimmung der Ionisierungsenergien, Bildungswärmen	32
3.1.4	Messung der Deuterierungsgrade	35
3.2	Massenspektren der Homoadamantane	36
3.3	Methyl-Eliminierung aus Homoadamantanen	38
3.3.1	Zur Struktur der Molekülionen	38
3.3.2	Umlagerung des [4-^{13}C]-Homoadamantans	39

Seite

3.3.3 Umlagerung deuterierter Homoadamantane..... 48
3.3.4 Zur Formylabspaltung aus Homoadamantan-(4)-on-Molekülionen..... 53
3.4 Bildungsenthalpien..... 58

4. Gasphasenthermolysen der Homoadamantane..... 66
4.1 Umlagerung von $C_{11}H_{18}$-Kohlenwasserstoffen über Carbeniumionen..... 66
4.2 Thermolyse des Homoadamantans..... 68
4.2.1 Allgemeine Durchführung der Thermolysen..... 68
4.2.2 Thermolyse des Homoadamantans..... 69
4.2.3 Zum Mechanismus der Umlagerung..... 72
4.3 Thermolysen deuterierter Homoadamantane..... 84
4.3.1 Thermolyse des [4,4-D_2]-Homoadamantans..... 85
4.3.2 Thermolyse des [3,6-D_2]-Homoadamantans..... 90

5. Schlußbetrachtung und Zusammenfassung..... 93

6. Experimenteller Teil..... 96
6.1 Allgemeines..... 96
6.2 Synthesen der Methyladamantane..... 97
6.2.1 1-Methyladamantan..... 97
6.2.2 2-Methyladamantan..... 98
6.3 Synthese von Homoadamantan..... 98
6.3.1 Homoadamantan-2,7-dion-3,6-dicarbonsäuredimethylester..... 98
6.3.2 Homoadamantan-2,7-dion-3,6-dicarbonsäure..... 99
6.3.3 Homoadamantan-2,7-dion..... 99
6.3.4 Homoadamantan..... 100
6.4 Synthese von [3,6-D_2]-Homoadamantan..... 100
6.4.1 [3,6-D_2]-Homoadamantan-2,7-dion..... 101
6.4.2 [3,6-D_2]-Homoadamantan..... 101
6.5 Synthese von [4,4-D_2]-Homoadamantan..... 102
6.5.1 Adamantan-1-carbonsäuremethylester..... 102
6.5.2 [α-D_2]-1-Hydroximethyladamantan..... 103
6.5.3 [4,4-D_2]-Homoadamantan-3-carbonsäure..... 103
6.5.4 [4,4-D_2]-Homoadamantan..... 104
6.6 Synthese von Homoadamantanonen..... 105
6.6.1 Homoadamantan-(4)-on..... 106

Seite

6.6.2 [5,5-D_2]-Homoadamantan-(4)-on..... 106
6.6.3 [5-^{13}C]-Homoadamantan-(4)-on..... 106
6.6.4 Reduktion von Homoadamantanon..... 106
6.7 Hochauflösungsmessungen..... 107
6.7.1 Molekülionen der Pyrazolone..... 107
6.7.2 [5,5-D_2]-Homoadamantan-(4)-on..... 108

7. Literatur..... 109

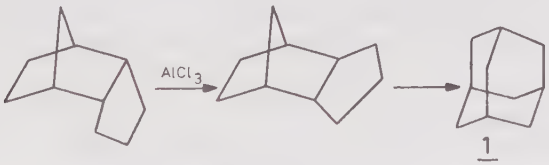
1. Einleitung und Problemstellung

Im Jahre 1933 (1) isolierte Landa einen $C_{10}H_{16}$-Kohlenwasserstoff aus dem Erdöl, der aufgrund seiner diamantoiden Struktur als Adamantan 1 bezeichnet wurde.

1

Zusammen mit alkylsubstituierten Adamantanen kann 1 in Gehalten bis zu 0,0004 % vorkommen (1).
Die hochsymmetrische und spannungsfreie Struktur des Adamantans gab Anlaß zu einer umfangreichen Untersuchung dieses Systems. Seine chemischen und physikalischen Eigenschaften sind inzwischen untersucht und insbesondere von Schleyer in mehreren Übersichten zusammengefaßt worden (2,3).
Voraussetzung für das ausführliche Studium des Adamantans war die rationelle Zugänglichkeit dieses Kohlenwasserstoffes. In einem präparativ einfachen Verfahren gelang es Schleyer (4), Adamantan durch katalytische Umlagerung von Tetrahydrodicyclopentadien darzustellen (5,6) (Schema 1-1).

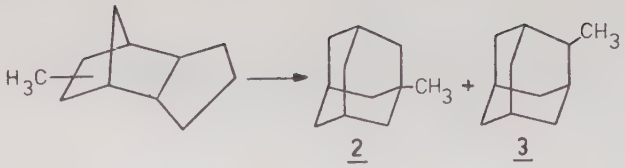
Schema 1-1



1

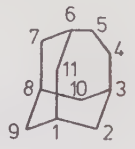
Durch Wahl einer geeigneten Ausgangssubstanz (Schema 1-2) können auch die, ebenfalls im Erdöl vorkommenden, Alkyladamantane 1-Methyladamantan 2*) und 2-Methyladamantan 3*) erhalten werden.

Schema 1-2



2 3

2 und 3 sind Isomere des Homoadamantans 4*), das formal durch Ringerweiterung von Adamantan 1*) entsteht.



4

Das tricyclische System des Homoadamantans ist inzwischen durch Ringerweiterungsreaktionen von Adamantanderivaten (10,11,15,16,17) und durch ringaufbauende Synthesen zugänglich (21,22,23,24,25).
In stark saurem Milieu oder in Gegenwart von Aluminiumhalogeniden (7,8,9) erleidet Homoadamantan eine komplexe, über Carbeniumionen verlaufende Umlagerung, die schließlich zu den isomeren Methyladamantanen führt. Da Homoadamantan gegenüber Adamantan eine Ringspannung von ca. 10 kcal/mol (2) aufweist, folgt diese Isomerisierung einer thermodynamischen Kontrolle.

*) Die systematischen Namen der Verbindungen sind:

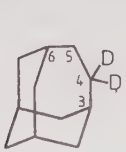
Adamantan	:	Tricyclo[3.3.1.$1^{3,7}$]decan
1-Methyladamantan	:	1-Methyl-tricyclo[3.3.1.$1^{3,7}$]decan
2-Methyladamantan	:	2-Methyl-tricyclo[3.3.1.$1^{3,7}$]decan
Homoadamantan	:	Tricyclo[4.3.1.$1^{3,8}$]undecan

Der größeren Übersichtlichkeit wegen werden nicht die systematischen Namen verwendet, sondern die Trivialnamen beibehalten.

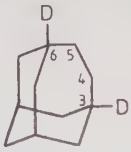
Im Rahmen dieser Arbeit wird gezeigt, daß eine Ringverengung zu Methyladamantanstrukturen auch bei der elektronenstoß-induzierten Fragmentierung im Massenspektrometer sowie bei der Gasphasen-Thermolyse beteiligt ist. Die involvierten Mechanismen werden mit Isotopenmarkierungsstudien näher untersucht.

2. Deuterierung und ^{13}C Markierung des Homoadamantans

Zum Studium der thermischen und elektronenstoßinduzierten Umlagerungen des Homoadamantans werden markierte Derivate benötigt. Im folgenden werden zunächst die Synthese von [4,4-D_2]-Homoadamantan 5 und [3,6-D_2]-Homoadamantan 6 skizziert.



5



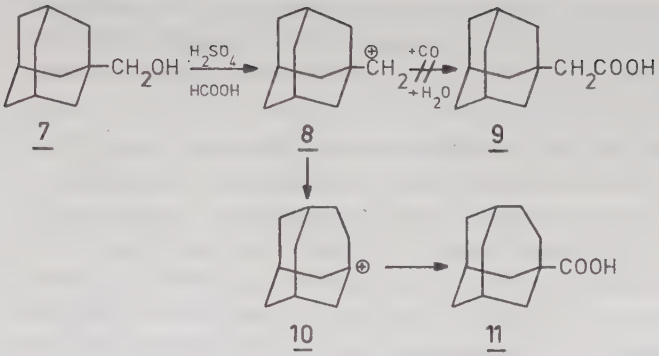
6

2.1 [4,4-D_2]-Homoadamantan

2.1.1 Die isomeren Homoadamantancarbonsäuren

Zur Darstellung von 5 wird das Homoadamantangerüst mit Hilfe einer Koch-Haaf-Synthese (10,11) aufgebaut. Bei der Umsetzung von 1-Hydroximethyladamantan 7 im Sinne der Koch-Haaf-Reaktion kann die Bildung von 1-Adamantylessigsäure 9 wegen der ausgeprägten Umlagerungstendenz primärer Carbeniumionen von vorneherein ausgeschlossen werden (Schema 2-1).

Schema 2-1



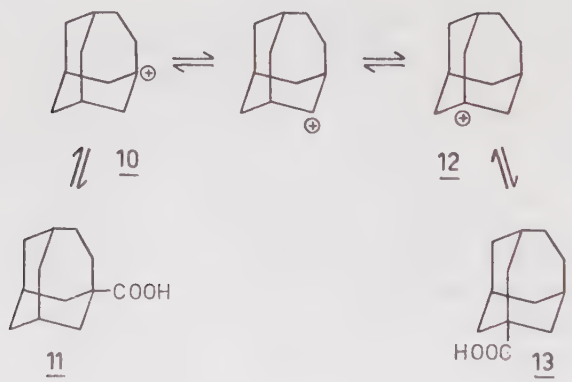
Das primäre Carbeniumion 8 ist dazu prädestiniert, in einer rasch verlaufenden Umlagerungsreaktion zum tertiären 3-Homoadamantyl-Ion 10 zu isomerisieren, das dann durch Anlagern von CO letztlich 3-Carboxyhomoadamantan 11 ergeben sollte. Tatsächlich haben Stetter et al. (11) der, bei der Umsetzung von 7 mit einem Schwefelsäure/Ameisensäure-Gemisch erhaltenen Homoadamantancarbonsäure vom Fp. 160-161°C die Struktur 11 zugeordnet. Später haben Yurchenko et al. (12) die Säure als 1-Carboxyhomoadamantan 13 (Schema 2-2) erkannt (13) bzw. vom Vorliegen eines Gemisches aus 11 und 13 im Verhältnis 20:80 berichtet (14).

Die genaue Kenntnis der Struktur der Homoadamantancarbonsäure ist für die im nächsten Abschnitt besprochenen Markierungsexperimente von großer Wichtigkeit.
Wie Rüchardt zeigte (15), bleiben die Deuteriumatome des deuterierten Hydroximethyladamantans 7' (Schema 2-3) nur bei der Bildung der Homoadamantan-3-carbonsäure 11' in der Position 4, während im Laufe der Bildung der Homoadamantan-1-carbonsäure sich das Deuterium unter Erhalt des Markierungsgrades über das gesamte Molekül verteilt (17). Zur gezielten Darstellung des [4,4-D_2]-Homoadamantans 5 ist daher nur die Reaktion brauchbar, die die Homoadamantan-3-carbonsäure liefert.

Eine Nachuntersuchung von Rüchardt (15) und Schleyer (16) zeigte, daß sich die Koch-Haaf-Reaktion in ausgeprägtem Maße steuern läßt. Bei niedrigen Temperaturen (-15°C) und kurzen Reaktionszeiten wird ausschließlich das 3-Substitutionsprodukt 11 erhalten (kinetische Kontrolle).

Höhere Temperaturen und lange Reaktionszeiten führen dagegen zu Gemischen von 11 und 13, wobei mit fortschreitender Reaktionsdauer unter thermodynamischer Kontrolle mehr und mehr 13 gebildet wird. Offensichtlich äquilibriert das Carbeniumion 10 (Schema 2-2) unter diesen Bedingungen über 1,2-Hydridverschiebungen mit 12. Auch schon gebildetes 11 kann unter den Bedingungen der Koch-Haaf-Synthese durch reversible Decarbonylierungen und intermolekularem Hydridtransfer zu 13 isomerisieren (17).

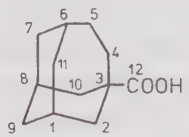
Schema 2-2



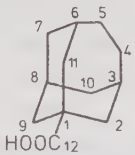
Die Aufklärung dieses Sachverhalts wurde durch das ungewöhnliche Schmelzverhalten von 11 und 13 erschwert.

Beide Säuren weisen nicht nur sehr ähnliche Schmelzpunkte auf (11: 166-167°C (15), 168,3-170,8°C (16); 13: 156,5-158°C (15), 161,9-163,9°C (16)), auch Gemische aus 11 und 13 haben jeweils ein Schmelzintervall, das sich nur unwesentlich von den Schmelzpunkten der reinen Säuren unterscheidet (18). Eine zweifelsfreie Strukturzuordnung konnte schließlich mit Hilfe der ^{13}C-NMR-Spektroskopie geführt werden.
Die ^{13}C-Signale der Verbindungen 11 und 13 und ihre Zuordnung sind in Tabelle 2-1 zusammengefaßt. Während die Werte aus eigenen Messungen gut mit den von Rüchardt (15) berichteten übereinstimmen, treten zu den von Schleyer (16) gefundenen größere Differenzen auf. Dies wird von Rüchardt auf die Verwendung eines externen Standards bei den Messungen von Schleyer zurückgeführt (15).

Tab.2-1: ^{13}C-NMR-Daten von 11 und 13 (alle Werte in ppm)



11



13

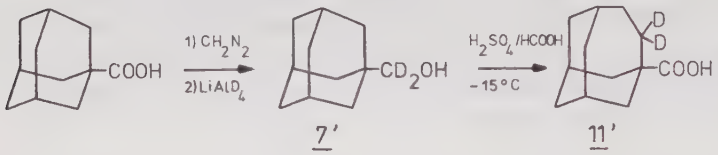
C-Atom	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
11	27,3	39,6	45,3	36,7	33,0	31,3	37,9	27,3	35,5	39,6	37,9	185,9
[15]	27,3	39,6	45,3	36,7	33,0	31,3	37,8	27,3	35,4	39,6	37,8	185,9
[16]	28,4	38,3	37,9	39,1	35,0	32,5	36,7	28,4	34,2	38,3	36,7	179,4

C-Atom	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
13	40,6	39,6	31,3	33,3	33,3	31,3	37,0	27,5	37,3	37,0	39,6	185,5
[15]	40,6	39,6	31,4	33,4	33,4	31,4	37,1	27,5	37,1	37,1	39,6	185,5
[16]	41,8	40,8	32,6	34,6	34,6	32,6	38,3	28,8	38,5	38,3	40,8	186,8

2.1.2 Homoadamantan-3-carbonsäure und [4,4-D_2]-Homoadamantan-3-carbonsäure

Die Dideuterierung der 4-Position gelingt unter Berücksichtigung der Reaktionsbedingungen für kinetisch kontrollierten Reaktionsablauf über eine Koch-Haaf-Synthese als Schlüsselreaktion nach folgender Sequenz:

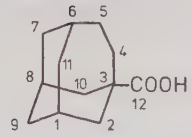
Schema 2-3



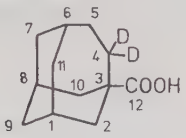
7' 11'

^{13}C-NMR spektroskopisch kann sichergestellt werden, daß das Deuterium vollständig in die 4-Position eingeht. Das Verschwinden der Signalintensität des deuterierten C-Atoms 4 in 11' (Tabelle 2-2) wird durch den verringerten Kern-Overhausereffekt hervorgerufen (26). Das für die CD_2-Gruppe erwartete 1:2:3:2:1 Quintett, das durch ^{13}C-D-Kopplungen entsteht, ist so intensitätsschwach, daß es in diesem Spektrum nicht gefunden wird. Das Ausbleiben des Signals für C-4 in 11' weist darauf hin, daß beide Deuteriumatome ausschließlich an diesen Kohlenstoff gebunden sind. Auf die Hochfeldverschiebungen der C-Atome 5 (0.3 ppm) und 3 (0.2 ppm) in der markierten Verbindung 11' wird in Kapitel 2.3 eingegangen.

Tab.2-2: ^{13}C-NMR Daten von 11 und 11' (alle Werte in ppm)



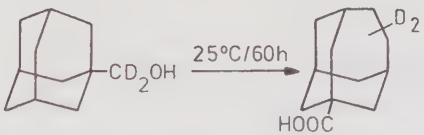
11



11'

C-Atom	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
11	27,3	39,6	45,3	36,7	33,0	31,3	37,9	27,3	35,5	39,6	37,9	185,9
11'	27,2	39,5	45,1		32,7	31,3	37,8	27,2	35,4	39,5	37,8	186,1

Unter den Bedingungen der thermodynamischen Reaktionskontrolle liefert 7' dideuteriertes 1-Carboxyhomoadamantan 13',

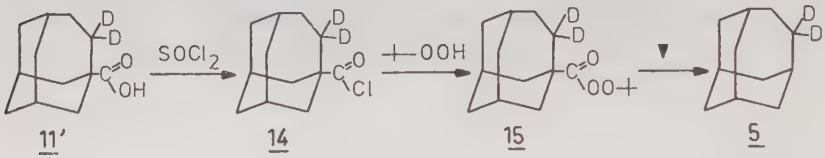


7' 13'

in dem beide Deuteriumatome, bedingt durch vorgelagerte Hydridverschiebungen, über das gesamte tricyclische Gerüst verteilt sind (15,17). Die gleichmäßige Verteilung der beiden Deuteriumatome hat zur Folge, daß das ^{13}C-NMR Spektrum der so erhaltenen Verbindung praktisch mit jenem von 13 (Tabelle 2-1) identisch ist. Eine gezielte Einführung von Deuterium über 1-Carboxyhomoadamantan ist somit nicht möglich.

2.1.3 [4,4-D_2]-Homoadamantan, Deuteriumgehalt

Das gewünschte [4,4-D_2]-Homoadamantan 5 kann schließlich durch Entfernen der Carboxygruppe in 11' erhalten werden.



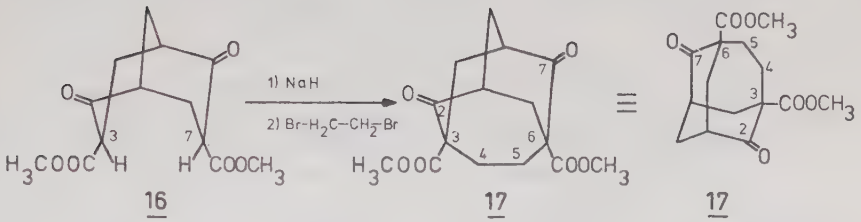
11' 14 15 5

Das Säurechlorid 14 wird mit t-Butylhydroperoxid (19) zum Perester 15 umgesetzt und dieser ohne weitere Isolierung direkt in Phenylessigsäureethylester durch Thermolyse nach Langhals und Rüchardt (20) decarboxyliert. Die Reinigung des Homoadamantans 5 erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel und Sublimation. Der Deuteriumgehalt von 5 wurde massenspektrometrisch (s.Kap. 3.1.4) zu 98,1 % D_2 bestimmt.

2.2 [3,6-D_2]-Homoadamantan

Bei diesem Homoadamantan werden die Wasserstoffatome an den Brückenköpfen 3 und 6 jeweils am Ende der Ethanobrücke durch Deuterium ersetzt. Während das [4,4-D_2]-Homoadamantan durch Homologisierung des schon bestehenden Adamantangerüstes erhalten wurde, soll hier das Deuterium über die Abwandlung funktioneller Gruppen am Homoadamantangerüst eingeführt werden. Vogt fand einen Syntheseweg für ein 3,6- und 2,7-funktionalisiertes Homoadamantan (21), der im folgenden kurz skizziert wird.

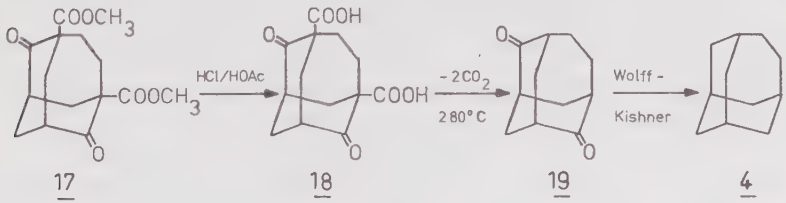
2.2.1 Homoadamantan-2,7-dion-3,6-dicarbonsäuredimethylester



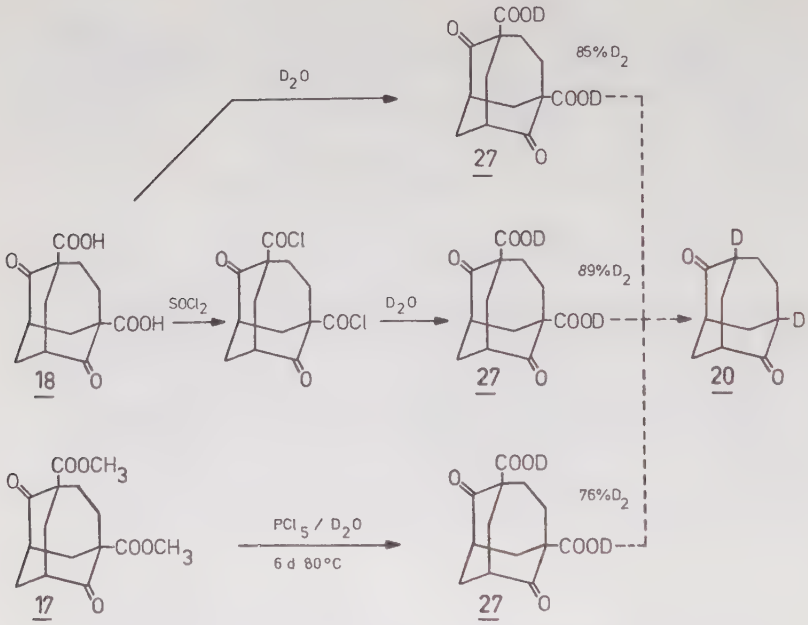
Über das Di-Natriumsalz von 16 (22,23,24,25) kann durch Kochen mit 1,2-Dibrom-ethan eine Ethanobrücke zwischen die C-Atome 3 und 7 eingeführt und damit der Ringschluß zum Homoadamantan bewirkt werden. Das Homoadamantanderivat 17 ist in 3,6- durch den Methoxycarbonyl-Rest und in 2,7- durch den Oxo-Sauerstoff funktionalisiert. Beide Funktionen sollten potentiell die Einführung von Deuterium erlauben.

2.2.2 [3,6-D_2]-Homoadamantan, Deuteriumgehalt

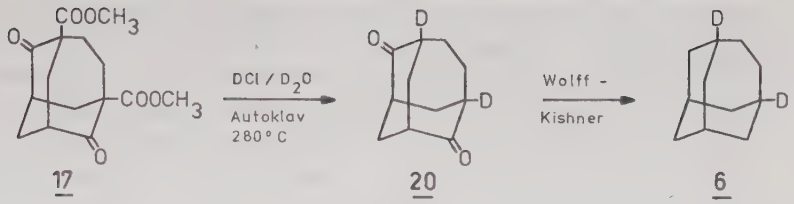
Das unmarkierte Homoadamantan 4 kann leicht und in guten Ausbeuten aus 17 über folgenden Reaktionsweg erhalten werden (21,24):



Die Einführung von Deuterium sollte durch Ersatz der Wasserstoffatome der Carboxylgruppen mit Deuterium möglich sein.



Austauschreaktionen des Carboxy-Wasserstoffs und die Deuterolyse des Säurechlorids führten zur Deuterocarbonsäure 27 mit unbefriedigenden Einbauraten, die sich in zu geringen Deuterierungsgraden in dem Decarboxylierungsprodukt 20 widerspiegelten. Dafür dürfte in erster Linie ein D ⟶ H - Rücktausch infolge Luftfeuchtigkeit bei der Isolierung und Handhabung der Carbonsäure verantwortlich sein. Am erfolgreichsten erwies sich eine Methode, bei der 17 in einem Verfahrensschritt sowohl der sauren Deuterolyse als auch der Decarboxylierung unterworfen wird.



17 20 6

Die Reaktion 17 → 20 wurde in einem Laborautoklaven mittels DCl/D_2O bei der üblichen Decarboxylierungstemperatur von 280°C (Rk. 18 → 19) durchgeführt. Die sich daran anschließende Wolff-Kishner Reduktion in der Variante nach Huang-Minlon verlief praktisch ohne Abnahme des Deuterierungsgrades. Er verringerte sich geringfügig von 94,2 % D_2 beim Diketon 20 auf 93,6 % D_2 beim [3,6-D_2]-Homoadamantan 6.

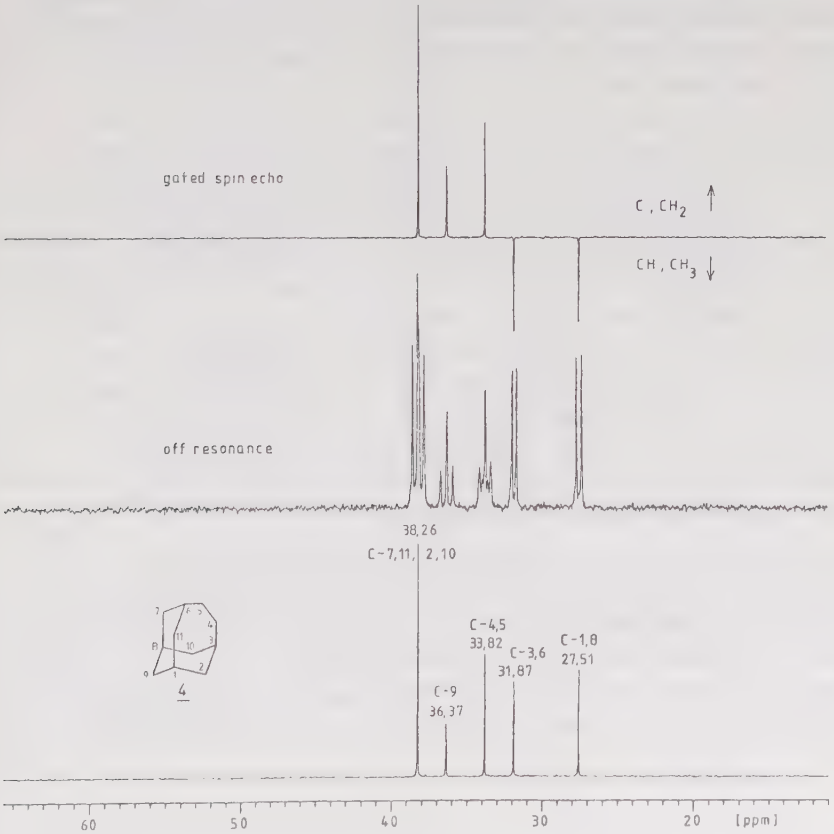
2.3 ^{13}C-NMR Spektren der Homoadamantane

Eine Lokalisierung des Deuteriumeinbaus ist mit massenspektrometrischen Methoden nicht ohne weiteres möglich. Durch die ^{13}C-Kernresonanzspektroskopie läßt sich jedoch die Position des Deuteriums im Molekül genau bestimmen, da ^{13}C-Signale von deuterierten C-Atomen in ihrer Intensität gegenüber der unmarkierten Verbindung signifikant abnehmen. Der Intensitätsverlust wird dadurch bewirkt, daß sich der Kern-Overhauser-Effekt des deuterierten ^{13}C-Kerns verringert und damit die Relaxationszeit erhöht wird (26). Eine weitere Intensitätsabnahme wird durch die Aufspaltung durch ^{13}C-D-Kopplungen bedingt, die für CD-, CHD- und CH_2D-Gruppen ein 1:1:1 Triplett, für CD_2- bzw. CHD_2-Gruppen ein 1:2:3:2:1 Quintett erwarten lassen (26,27). Dies führt oft dazu, daß die Signale der deuterierten ^{13}C-Kerne ganz oder teilweise im Rauschen verschwinden /vgl. dazu das ^{13}C-Spektrum der [4,4-D_2]-Homoadamantan-3-carbonsäure 11' (Tab.2-2). In Abbildung 2-1 werden die ^{13}C-NMR Spektren des unmarkierten Homoadamantans 4 und der beiden deuterierten Homoadamantane 5 und 6 vorgestellt.

Abb.2-1: ^{13}C-Spektren der Homoadamantane 4, 5 und 6

Für das 100-MHz-^{13}C-Spektrum des Homoadamantans 4 erwartet man fünf Signale, da die sekundären C-Atome 7, 11, 2, 10 und 4,5 sowie die Brückenkopfatome 1,8 und 3,6 identisch sind und jeweils nur ein Signal liefern. Nur C-Atom 9 gibt ein Signal für einen einzelnen Kohlenstoff. Abbildung 2-1 zeigt das ^{13}C-NMR Spektrum des Homoadamantans 4 mit den erwarteten fünf Signalen und ihrer Zuordnung. Übereinstimmend beweisen das Spin-Echo-Experiment und das "off-resonance" Spektrum in Abbildung 2-2, daß die Signale bei 27,51 ppm und 31,87 ppm von CH-Gruppen (Brückenkopfatome) stammen, während die Signale bei 33,82 ppm, 36,37 ppm und 38,26 ppm den CH_2-Gruppen zugeordnet werden können.

Abb.2-2: ^{13}C-Spektren des Homoadamantans 4



Durch den Einbau von zwei Deuteriumatomen in die Position 4 des Homoadamantan-Moleküls erfährt das ^{13}C-Spektrum von 5 gegenüber 4 deutliche Veränderungen (s.Abbildung 2-1). Die C-Atome 2,7,10,11 und 4,5 sowie die Brückenkopfatome 3,6 sind durch die Deuterierung nicht mehr identisch. Ihre Signale müssen daher zu einem gegenüber 4 linienreicheren Spektrum führen. Die nicht mehr identischen Atome C-4 und C-5 der Ethanobrücke findet man um 0,82 ppm (C-4) bzw. 0,21 ppm (C-5) hochfeldverschoben im Spektrum bei 33,0 ppm (C-4) und 33,61 ppm (C-5) wieder. Diese Werte erscheinen vernünftig, da für den ^{13}C-D Isotopeneffekt in der Literatur (26,27,28,29,30,31,32) Werte von 0,3 ppm - 0,7 ppm pro direkt gebundenem Deuterium zu finden sind. Der gemessene Isotopeneffekt am C-Atom 4 in 5 liegt mit 0,42 ppm/Deuterium in derselben Größenordnung. C-Atome in unmittelbarer Nachbarschaft zu deuterierten Kohlenstoffen weisen einen Isotopeneffekt von 0,11 ppm - 0,15 ppm/D auf (27,28, 30,32). Dies trifft auf die Nachbaratome C-5 und C-3 ebenfalls zu. Das bei 33,0 ppm erscheinende Quintett mit einer Kopplungskonstanten ^{13}C-D = 19,18 Hz zeigt deutlich, daß sich beide Deuteriumatome ausschließlich in der Position 4 des Homoadamantans 5 befinden. Auch die C-Atome 3 und 6 sind durch die Markierung unterscheidbar geworden. Während C-6 unverändert bei 31,87 ppm erscheint, kommt das Signal von C-3 wegen der direkten Nachbarschaft zum deuterierten C-4 um 0,17 ppm hochfeldverschoben bei 31,7 ppm. Durch den Deuteriumisotopeneffekt zeigen jetzt die sekundären C-Atome 7,11 und 2,10 eine deutliche Aufspaltung. Sie erscheinen bei 38,27 ppm (C-7, C-11) und leicht hochfeldverschoben (0,06 ppm) bei 38,20 ppm (C-2, C-10).

Im ^{13}C-Spektrum des [3,6-D_2]-Homoadamantans 6 sind alle Signale zum Teil nur leicht hochfeldverschoben. Besonders zeigt sich dies bei den Brückenkopfatomen C-3, C-6, die wegen des Isotopeneffekts gegenüber 4 um 0,51 ppm bei höherem Feld erscheinen. Da für die Messung zwei identische C-Atome zur Verfügung stehen, erscheint das Triplett,

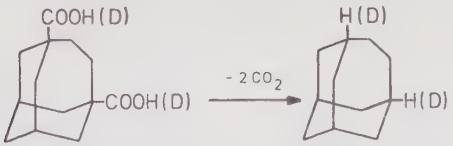
das für die ^{13}C-D_1 Kopplung typisch ist, verhältnismäßig intensiv (Kopplungskonstante 19,22 Hz). Die Signale der C-Atome 4,5 und 1,8 erscheinen durch ^{13}C-D Kopplungen verbreitert und um 0,16 ppm (C-4, C-5) bzw. 0,12 ppm (C-1, C-8) hochfeldverschoben. C-7, C-11 und C-2, C-10 kommen wie im unmarkierten Homoadamantan wieder als ein Signal, jedoch um 0,12 ppm bei höherem Feld.

2.4 Weitere Deuterierungsversuche

In diesem Abschnitt sollen weitere Deuterierungsversuche, die aus verschiedenen Gründen erfolglos verliefen, Erwähnung finden.

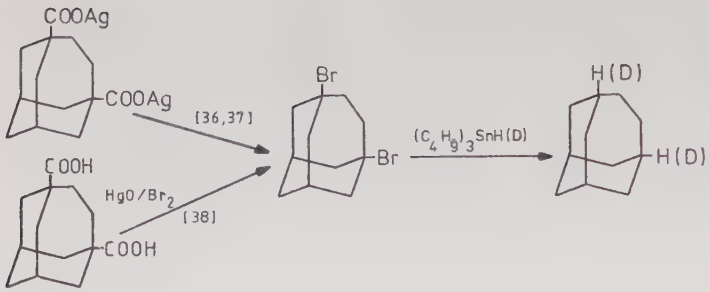
2.4.1 Homoadamantan-3,6-dicarbonsäure

Durch Decarboxylierung der Homoadamantan-3,6-dicarbonsäure 24 kann die Einführung von zwei Deuteriumatomen erreicht werden.

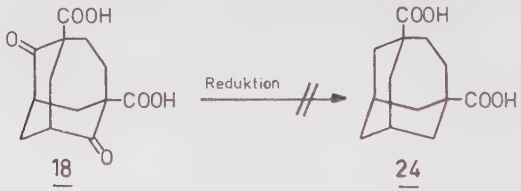


24

Ein anderer Weg führt nach Hunsdiecker über das Silbersalz zum Dibromid (36,37). Eine Variante dieser Reaktion schlugen Della und Patney vor (38), nach der das Brückenkopfbromid direkt aus der entsprechenden Carbonsäure mit HgO/Br_2 hergestellt wird.

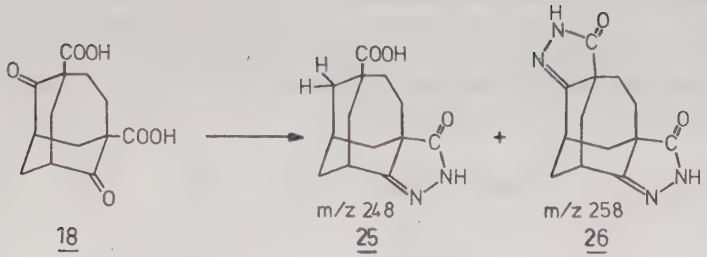


Dieses kann in einer photochemischen Reaktion mit Tributylzinnhydrid bzw. -deuterid zum Homoadamantan umgesetzt werden (39,40). Voraussetzung für diese Deuterierungssynthesen wäre die Zugänglichkeit von 24 aus 18. Versuche, die Oxogruppen in 18 zu Methylengruppen zu reduzieren, schlugen fehl.

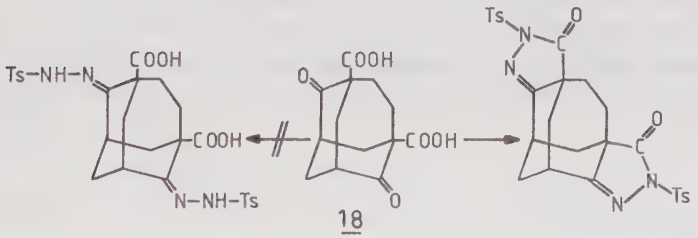


18 24

Bei der Reduktion nach Clemmensen konnten als Produkte außer Monoketon und Monoalkohol keine weiteren Verbindungen nachgewiesen werden.
Die Wolff-Kishner Reduktion führte in guten Ausbeuten zu den Pyrazolonen 25 und 26, die Dicarbonsäure 24 war jedoch nicht zu isolieren.



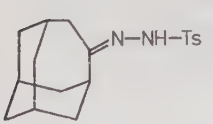
Molekulargewicht und Elementarzusammensetzung der Pyrazolone konnte durch hochauflösende Massenspektrometrie ermittelt werden (s. Exp. Teil).
Ein entsprechend substituiertes Pyrazolon erhält man schon bei dem Versuch, aus 18 das Di-tosylhydrazon darzustellen.



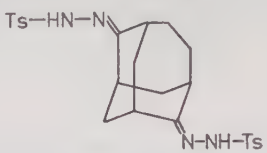
Über dieses Reaktionsverhalten haben inzwischen, unabhängig von dieser Arbeit Moiseev und Konovalova (41) berichtet.

2.4.2 Reduktion von Tosylhydrazonen

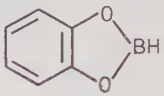
Die Reduktion der Tosylhydrazone 28 und 29 nach Wolff-Kishner zur Einführung von Deuterium bereitet erhebliche präparative Schwierigkeiten.



28



29

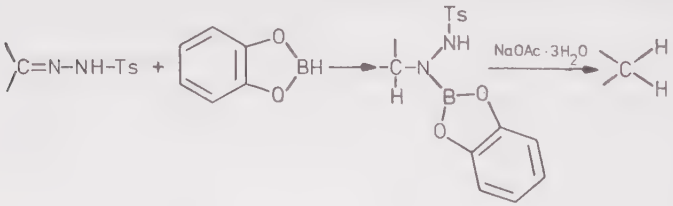


30

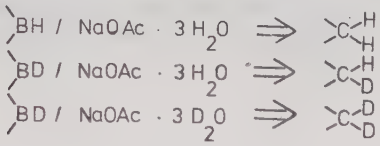
In letzter Zeit wurden jedoch, gerade für Tosylhydrazone, Reduktionsmittel beschrieben, die neben der Reduktion die gleichzeitige Einführung von Deuterium in die Moleküle erlauben sollen. Dazu zählen insbesondere bestimmte Borverbindungen wie Catecholboran 30, Natriumborhydrid, $NaBH_4$ und Natriumcyanoborhydrid, $NaBH_3CN$. Diese Substanzen sind zum Teil als deuterierte Verbindungen erhältlich und somit für Markierungsexperimente geeignet.

2.4.2a) Catecholboran

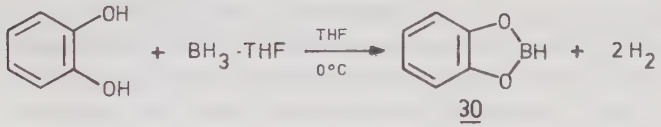
Mit Catecholboran (1,3,2-Benzodioxaborole) 30 lassen sich Tosylhydrazone zu Kohlenwasserstoffen reduzieren (42,43, 44,45).



Dabei stammt ein H-Atom aus der Borverbindung, das andere aus dem Kristallwasser des Natriumacetats. Durch geeignete Anwendung der Reduktions- und Hydrolysemittel kann eine Substanz einfach oder doppelt markiert werden (42).

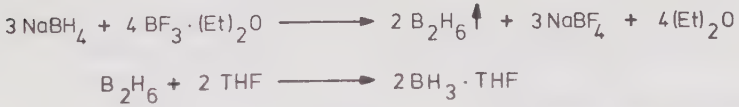


Catecholboran entsteht durch Anlagerung von BH_3 an Brenzcatechin (44).

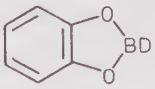


30

Der BH_3· THF Komplex wird am besten vor der eigentlichen Reaktion aus Bortrifluorid-etherat und $NaBH_4$ frisch hergestellt (44).



Die Verwendung von $NaBD_4$ ermöglicht die Darstellung von BD_3· THF (46,47,48) und somit des Deutero-Catecholborans 31.



31

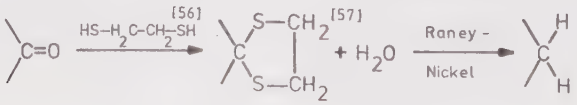
Alle Reduktionsversuche wurden unter getrocknetem Stickstoff bzw. Argon in silylierten Glasgefäßen durchgeführt. Trotz umfangreicher Vorsichtsmaßnahmen scheiterten die Bemühungen zur Isolierung des Deutero-Catecholborans, ohne daß die Gründe im einzelnen aufgeklärt werden konnten. Nach der Aufarbeitung des Reaktionsansatzes verblieb jeweils nur eine weiße, zähe Masse, die keinerlei Reaktivität mehr aufwies.

2.4.2b) Komplexe Metallhydride

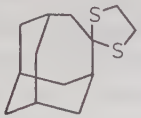
Komplexe Metallhydride wie Lithiumaluminiumhydrid, $LiAlH_4$, Natriumborhydrid, $NaBH_4$ und Natriumcyanoborhydrid, $NaBH_3CN$ (51,52,53), und ihre deuterierten Analoga $LiAlD_4$ und $NaBD_4$ können in geeigneten Fällen auch direkt zur Reduktion von Tosylhydrazonen eingesetzt (49,50,53) werden. Ihre Anwendung auf 28 und 29 erwies sich jedoch als nicht erfolgreich. Aus den Produktgemischen konnte Homoadamantan bestenfalls in Spuren (GC-MS Analyse) nachgewiesen werden.

2.4.3 Reduktion der Dithiolane

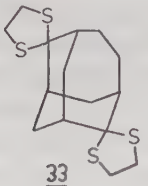
Dithiolane werden verwendet, um Ketone unter milden Bedingungen in Kohlenwasserstoffe zu überführen. Dies wird meist durch Hydrogenolyse unter Einwirkung von Raney-Nickel erreicht (54,55).



Die Dithiolane des Homoadamantan-4-ons und Homoadamantan-2,7-dions 32 und 33



32



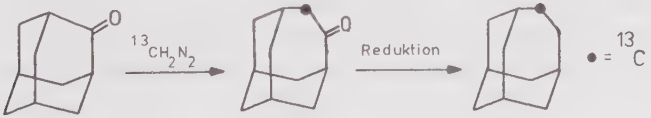
33

wurden auf ihr Verhalten während der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid untersucht. Es entstehen komplexe Produktgemische, in denen Homoadamantan nur zu wenigen Prozenten vorhanden ist. Die Einbaurate bei Verwendung von Lithiumaluminiumdeuterid ist so unbefriedigend, so daß auf diesem Wege nicht die erforderlichen hohen Markierungsgrade erreicht werden können.

2.5 [4-^{13}C]-Homoadamantan

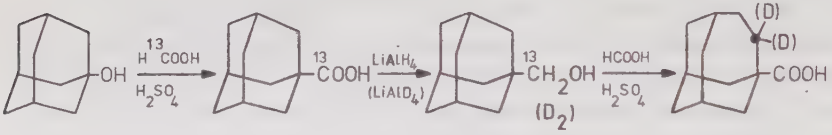
2.5.1 Homologisierung von Adamantanon zu [5-^{13}C]-Homoadamantan-(4)-on

Eine in dieser Arbeit angewandte, bislang noch nicht besprochene Synthese für Homoadamantane verwendet Adamantanon als Ausgangsprodukt. Ähnlich der Koch-Haaf Synthese führt auch die Reaktion des Adamantanons 21 mit Diazomethan zu einem Ringerweiterungsprodukt.



21 22 23

Im Rahmen einer Untersuchung über die Oxirenbeteiligung bei der Wolff-Umlagerung von [5-^{13}C]-5-Diazohomoadamantan-(4)-on erhielt Zeller (33) das [5-^{13}C]-Homoadamantan-(4)-on 22 durch eine Ringerweiterung von 21 mit ^{13}C-markiertem Diazomethan. Die Wolff-Kishner Reduktion gibt [4-^{13}C]-Homoadamantan 23 mit einer ^{13}C-Anreicherung von 80,3 % (34). In diesem Zusammenhang soll nicht unerwähnt bleiben, daß Rüchardt et al. (17,35) einen anderen Weg für die Synthese eines Homoadamantans aufzeigten, das in Stellung 4 mit ^{13}C und/oder Deuterium markiert ist.



Sie bedienten sich hierzu der Koch-Haaf Reaktion, die so gelenkt wird, daß sie unter kinetischer Kontrolle abläuft und gezielt zur Homoadamantan-3-carbonsäure führt. Dadurch wird erreicht, daß die gewünschten Isotopen ausschließlich in die Position 4 eingebaut werden (vgl. Kap. 2.1.1).

3. Elektronenstoßinduzierte Umlagerung des Homoadamantans

Zur Untersuchung der Elektronenstoßinduzierten Fragmentierung des Homoadamantans wurden Methoden eingesetzt, die über die allgemein bekannten massenspektrometrischen Routinetechniken hinausgehen (58,59,60). Zum besseren Verständnis seien diese daher kurz vorgestellt.

3.1 Massenspektrometrische Untersuchungsmethoden

3.1.1 Metastabile Ionen

Metastabile Ionen (61), an denen die hier vorgestellten Untersuchungen über Methyl-Eliminierungen durchgeführt wurden, sind für die Aufklärung von massenspektrometrischen Zerfallsreihen und Ionenstrukturen von herausragender Bedeutung. Sie erlauben z.B. nicht nur die Bestimmung von Zusammenhängen zwischen einem Molekülion und den verschiedenen Fragmentionen oder den Fragmentionen untereinander, sondern geben auch in eindeutiger Weise Auskunft über Gemeinsamkeiten von Strukturen von Ionen gleicher Zusammensetzung aber verschiedener Vorläufer.
Die Ionisierung der Moleküle im Massenspektrometer geschieht meist durch Wechselwirkung mit Elektronen, die im allgemeinen eine Energie von 70 eV besitzen (62). Dabei können die Moleküle eine über das Ionisierungspotential hinausgehende zusätzliche Energie E bis zu 10 eV aufnehmen (63) (s. Abbildung 3-2), die als innere Energie bezeichnet wird und die zu verschiedenen Fragmentierungsreaktionen führen kann (64,65). Ist die Lebensdauer eines Ions $>10^{-4}$ sec (gleichbedeutend mit einer geringen Überschußenergie), so fliegt es nach der Beschleunigung unzersetzt durch den elektrostatischen und magnetischen Sektor des Massenspektrometers und wird vom Detektionssystem als Molekülion registriert (66,67,68) (Abbildung 3-1).

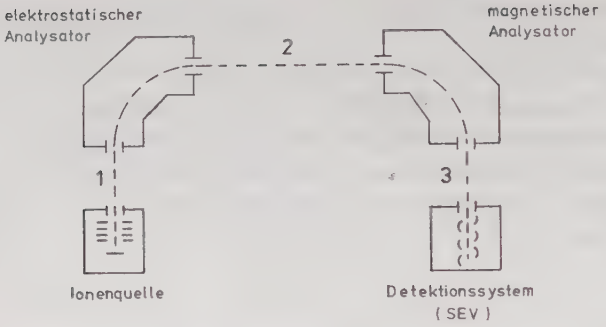


Abb.3-1: Schematischer Aufbau eines Massenspektrometers, 1-2-3 bezeichnen die feldfreien Räume

Liegt die Lebensdauer jedoch unter 10^{-6} sec (bedingt durch eine hohe Überschußenergie), dann zerfällt das Ion noch in der Quelle. Ein dabei gebildetes geladenes Teilchen wird ebenfalls beschleunigt, aber als Fragmention bei einer entsprechend kleineren Masse aufgezeichnet. Hat ein Ion gerade so wenig überschüssige Energie, daß es noch als ganzes Teilchen beschleunigt werden kann, aber auch so viel Energie, daß es auf dem Weg zum Detektor zerfällt, so bezeichnet man es als metastabil. Seine Lebensdauer liegt bei 10^{-4} - 10^{-6} sec. Das Signal eines metastabilen Zerfalls in einem der feldfreien Räume (s. Abbildung 3-1) kann ebenfalls registriert werden. Es erscheint jedoch meist nicht bei ganzen Massenzahlen, zeigt eine unterschiedliche Peakform und erstreckt sich oft über mehrere Masseneinheiten (69, 70). Die Peakverbreiterung beruht darauf, daß während des Zerfalls eines Ions $[m_1]^+$ zu einem Fragmention $[m_2]^+$ und einem Neutralteil $[m_3]$ der zum Zerfall nicht benötigte Teil der Überschußenergie $E^{\#}$ und die Aktivierungsenergie für die Rückreaktion Er_o als kinetische Energie $T = T^{\#} + T^{e}$ freigesetzt werden können (kinetic energy release) (61,71,72,73, 74,75)(s.Abbildung 3-2).

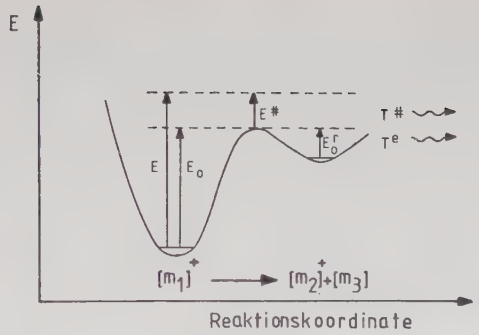


Abb.3-2: Energieverteilung und "kinetic energy release" (61)

$T^{\#}$, aber nicht T^{e}, hängt von der inneren Energie und somit von der Lebensdauer des Ions $[m_1]^+$ ab (61). Die freigesetzte kinetische Energie bewirkt je nach dem Vektor der Geschwindigkeit zur ursprünglichen Flugrichtung, daß das Signal zu höheren oder niedrigeren Massen verschoben wird (77). Wirkt der Vektor der Geschwindigkeit der freigesetzten kinetischen Energie in Flugrichtung, so wird das Teilchen infolge seiner jetzt höheren kinetischen Energie weniger stark abgelenkt (Verschiebung nach höheren Massen), ist er gegen die Flugrichtung gerichtet, so wird das Teilchen wegen seiner geringeren kinetischen Energie stärker abgelenkt und erscheint bei niedrigeren Massen. Abbildung 3-3 zeigt typische Formen der Peakverbreiterung in metastabilen Signalen.

Abb.3-3: Übergangssignale für Zerfälle metastabiler Ionen im zweiten feldfreien Bereich
a) kleiner Betrag an freigesetzter kin.Energie
b) T groß
c) T groß und Diskriminierung von Ionen aufgrund endlicher Spaltweite (60).

Aus den Halbwertsbreiten der Peaks kann die freigesetzte kinetische Energie T nach folgender Gleichung ermittelt werden (70,72,76).

$$d = \frac{4\,m_2^2}{m_1} \cdot \sqrt{\frac{m_1 - m_2}{m_2} \cdot \frac{T}{eV}} \quad (1) \qquad T = \frac{d^2 m_1^2 eV}{16\,m_2^3\,(m_1 - m_2)} \quad (2)$$

d= Peakbreite, m_1= Masse des Mutterions, m_2= Masse des Tochterions, V= Beschleunigungsspannung

Zur Beobachtung metastabiler Signale können verschiedene Techniken angewendet werden.
Bei der Defokussierungstechnik wird die Ionenbeschleunigungsspannung unter Konstanthaltung des elektrischen und magnetischen Ablenkfeldes so verändert, daß nur die von einem bestimmten Mutterion ausgehenden metastabilen Tochterionen registriert werden. Es werden die Zerfälle im ersten feldfreien Raum beobachtet. Alle anderen Ionen sind defokussiert und damit nicht sichtbar.
Da sich ein Scan der Beschleunigungsspannung auf alle in der Ionenquelle vorhandenen elektrischen Potentiale auswirkt und damit sowohl die Ionisierung als auch die Fokussierung negativ beeinflussen kann, wurde eine andere Methode entwickelt, bei der die Beschleunigungsspannung konstant gehalten werden kann. Die sogenannte "linked-scan"-Technik (59,78,79,80,81) arbeitet mit konstanter Beschleunigungsspannung. Das magnetische (B) und das elektrische (U_a) Ablenkfeld wird gekoppelt so verändert, daß das Verhältnis U_a/B = const. ist. Auch bei dieser Methode wird erreicht, daß nur die metastabilen Übergänge beobachtet werden können, die von einem festgelegten Ion aus stattfinden. Umgekehrt können alle zu einem bestimmten Tochterion führenden Vorläuferionen erfaßt werden, wenn die Ablenkfelder zusammen so verändert werden, daß U_a/B^2 = const. ist. Dies gilt auch für Geräte mit inverser Geometrie (86,87).

Bei Massenspektrometern mit Nier-Johnson Geometrie können metastabile Zerfälle im zweiten feldfreien Raum direkt in den Massenspektren gefunden werden, wenn sie intensiv genug sind. Geräte dieser Art sind für die Untersuchung metastabiler Ionen besonders geeignet, wenn sie über eine "inverse" Geometrie verfügen, d.h. wenn das magnetische Ablenkfeld vor dem elektrostatischen angeordnet ist. Dann nämlich kann mit Hilfe der sogenannten MIKE- oder DADI-Technik (MIKE, Mass Analyzed Ion Kinetic Energy, DADI, Direct Analysis of Daughter Ions) (82,83,84,85) das zu untersuchende Ion mittels des magnetischen Feldes ausselektiert und die metastabilen Zerfälle im 2. feldfreien Raum durch einen Scan des elektrischen Feldes aufgezeichnet werden. Da alle anderen, aus der Ionenquelle beschleunigten Ionen das Magnetfeld nicht passieren können (Massenfilter), ist schon rein physikalisch ein ausschließlicher Zusammenhang zwischen dem ausgesuchten Mutterion und den beobachteten metastabilen Tochterionen hergestellt (83). Weisen die DADI-Spektren zweier Ionen gleicher Zusammensetzung aber unterschiedlicher Vorläufer in Intensität und Peakform dieselben Merkmale auf, so kann auf Strukturidentität dieser Ionen geschlossen werden (88). Darauf soll bei der Besprechung der Stoßaktivierungsspektren nochmals zurückgekommen werden.
Alle "metastabilen" Spektren haben den Nachteil gemeinsam, daß die Intensität der zu registrierenden Signale gering ist. Ihre Registrierung erfordert hohe Verstärkungsfaktoren der elektronischen Aufzeichnungsgeräte, was zu einer Verschlechterung des Signal/Rauschverhältnisses und damit zu einer erschwerten Auswertung der Spektren führen kann. Eine wesentliche Erhöhung der Peakintensitäten erreicht man durch Anwendung der Stoßaktivierungs-Spektroskopie, deren wesentlichsten Merkmale im nächsten Abschnitt besprochen werden sollen.

3.1.2 Stoßaktivierungs-Massenspektrometrie

Von den in die feldfreien Räume eintretenden Ionen mit Lebensdauern um 10^{-5} sec zerfallen nur ein geringer Prozentsatz unter Bildung metastabiler Übergangssignale. Bei der Stoßaktivierungs-Methode (CA, collisional activation) (60,61,89) ist in einem feldfreien Raum, in dem sonst die "Metastabilen" Ionen beobachtet werden, eine Stoßkammer angeordnet, in der die Ionen mit einer Translationsenergie von ca. 8 kV auf Stoßgasmoleküle treffen und durch die beim Stoß übertragene Energie zu Zerfällen gezwungen werden. Die Gesamtheit der Fragmentionen aus einem ausgesuchten Vorläuferion nennt man das CA-Spektrum dieses Ions. Dabei ist die Zahl der zum Zerfall angeregten Ionen sehr viel höher als die Zahl der Ionen, die durch metastabile Zerfälle entstehen. Dies bedeutet, daß die Fragmentionenintensitäten beträchtlich größer sind und die Spektren ähnliche Intensitätsverteilungen wie Elektronenstoß-Spektren zeigen. Da die Stoßaktivierung in einem der feldfreien Räume stattfindet, werden zur Registrierung der CA-Spektren dieselben Methoden angewandt wie für die Aufzeichnung der metastabilen Übergänge (90,91,92). Abbildung 3-4 gibt einen Überblick über die Energieverteilung beim stoßaktivierten Zerfall.

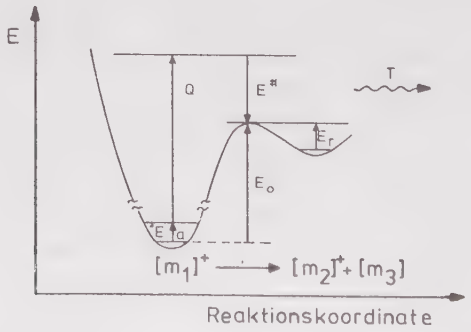


Abb.3-4: Energieübertragung beim stoßaktivierten Zerfall (89)

E_a ist die Anregungsenergie, die auf das Ion bei der Ionisierung durch Elektronenstoß übertragen wurde. Beim unelastischen Stoß zwischen einem hochbeschleunigten Ion $[m_1]^+$ und einem Stoßgasmolekül (Luft, Helium oder Wasserstoff) bei Drucken zwischen 10^{-4} und 10^{-5} Torr wird ein Teil Q der Translationsenergie eines Ions primär zu dessen elektronischer Anregung verwendet. Q wird dann in einem raschen Prozeß in Schwingungsanregung umgewandelt, die sich über das gesamte Ion verteilt und zum Bruch bestimmter Bindungen führen kann. Q ist mit ca. 10 eV vergleichbar der Energie, die beim Elektronenstoß übertragen wird (89). Zur Fragmentierung vom $[m_1]^+$ in das Sekundärion $[m_2]^+$ und das Neutralteil $[m_3]$ muß die Aktivierungsenergie E_o aufgebracht werden. Wenn die Zerfallsreaktion abläuft, können die zum Zerfall nicht benötigte Überschußenergie $E^{\#}$ und die Aktivierungsenergie für die Rückreaktion E_r , die ihrerseits eine translatorische und eine interne Komponente enthält ($E_r = E_t + E_i$), als kinetische Energie freigesetzt werden (61). Dies drückt sich in den auch tatsächlich gefundenen starken Peakverbreiterungen in den CA-Spektren aus. (89).
Nach der, den massenspektrometrischen Zerfall beschreibenden, Quasiäquilibriums-Theorie, QET, hängt das Intensitätsverhältnis der Fragmente sowohl von der Energieverteilung im Primärion als auch von der Zerfallskonstanten ab. Die Zerfallskonstanten eines gegebenen Ions sind wiederum eine eindeutige Funktion der Schwingungs- und Rotationsfrequenzen sowie der Aktivierungsenergien für die Folgezerfälle. Ionen gleicher elementarer Zusammensetzung aber verschiedener Struktur sollten sich zumindest teilweise in ihren Schwingungs- und Rotationsfrequenzen wie auch den Aktivierungsenergien für die Folgereaktionen und damit bei gleicher Energieverteilung im Intensitätsverhältnis ihrer Folgezerfälle unterscheiden. Durch die unelastischen Stöße werden die Ionen so stark angeregt, daß sie schnell und praktisch ohne Isomerisierungen dissoziieren. Aus den Zerfällen kann

also direkt auf die Strukturen in den Potentialminima geschlossen werden. Sind die CA-Spektren zweier Ionen aus verschiedenen Vorläufern identisch, so muß vor der Stoß-induzierten Fragmentierung Isomerisierung zu einer gemeinsamen Struktur oder einem identischen Gemisch von Ionenstrukturen stattgefunden haben. Dies wird am Beispiel des [4-^{13}C]-Homoadamantans näher erläutert werden.

3.1.3 Bestimmung der Ionisierungsenergien

Die Ionisierung der Moleküle erfolgt in der Gasphase durch Wechselwirkung mit Elektronen, die von einer Wolfram-Glühkathode emittiert werden. Durch ein in Grenzen einstellbares Potentialgefälle (ca. 8-100 V) zwischen Kathode und Elektronenauffänger kann die Energie, mit der die Elektronen auf die Moleküle auftreffen sollen, beeinflußt werden (62).
Als Ionisierungspotential IP (93) bezeichnet man die minimale Energie, die zur Ionisierung eines Moleküls notwendig ist.

$$AB + e \longrightarrow [AB]^{+\cdot} + 2\,e \qquad (3)$$

Für organische Moleküle liegt diese Energie bei etwa 7-12 eV. Höhere Werte haben die sogenannten Auftrittspotentiale (appearance potentials, AP (93)), die die Energie wiedergeben, die aufgewendet werden muß, um ein Fragmention gerade noch beobachten zu können (66,67,68).

$$[AB]^{+\cdot} \longrightarrow [A]^{+} + [B]^{\cdot} \qquad (4)$$

Dabei muß aber berücksichtigt werden, daß man massenspektrometrisch nicht den kleinsten möglichen Wert erfassen kann, da durch Elektronenstoß schwingungsangeregte vertikale (0,n)

Übergänge erzeugt (66,67) und somit etwas zu hohe Ionisierungspotentiale (0,2 - 2 eV) (94) erhalten werden siehe Weg a) in Abbildung 3-5.

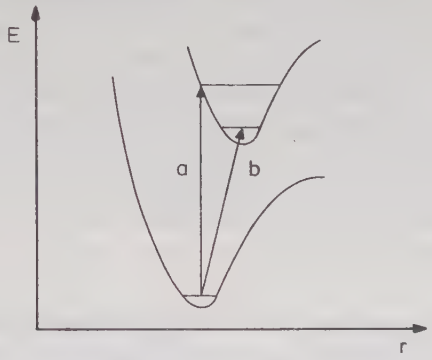


Abb.3-5: Franck-Condon Übergänge bei der Ionisierung
a) vertikaler 0,n Übergang
b) adiabatischer 0,0 Übergang

Andere Bestimmungsmethoden wie die Photoionisation, die UV- und die Photoelektronenspektroskopie liefern absolute Werte, da die Ergebnisse adiabatischen (0,0) Übergängen, siehe Weg b) in Abbildung 3-5, zwischen dem Grundzustand und dem einfachen ionisierten Zustand in der Franck-Condon Region entsprechen. Die Bestimmungen von Auftritts- und Ionisierungspotentialen als Absolutwerte (95) sind in der Massenspektrometrie gerätemäßig nicht einfach. Apparative Schwierigkeiten (z.B. ist die exakte Messung der Elektronenenergie wegen der sich bei niederen Spannungen aufbauenden Raumladungswolke nicht einfach) können elegant umgangen werden, wenn man die Ionenausbeutekurven gegen eine Referenzsubstanz mißt, deren Ionisationspotential durch andere Bestimmungsmethoden exakt bekannt ist und die chemisch der zu messenden Verbindung möglichst nahekommt. Für die Auswertung der Messung, bei der die Intensitäten von Ion und Referenzsubstanz gegen die zur Ionisierung verwendeten Energie aufgetragen werden, sind in der Literatur mehrere

Lösungsverfahren vorgeschlagen worden (96,97,98,99,100). In dieser Arbeit fand die sogenannte "semi-log-plot"-Methode Anwendung (96,97). Der Intensitätsverlauf für Ion und Referenzion wird bei abnehmender Elektronenenergie registriert und auf die Intensität bei 30 eV normiert. Hat die Intensität auf 1 - 0,1 % ihres Wertes bei 30 eV abgenommen, so ist im allgemeinen der Kurvenverlauf gerade und parallel. Unter diesen Bedingungen läßt sich durch die Differenz der Intensitätslinien das Auftritts- bzw. Ionisierungspotential ermitteln. Bei der Reaktion

$$AB + e \longrightarrow A^+ + B^\cdot + 2e \qquad (5)$$

ist das Auftrittspotential des Ions A^+ gleich den Bildungswärmen für A^+ und $B^\cdot$ abzüglich der Bildungswärme des Ausgangsmoleküls AB. Es gilt also

$$AP(A^+) = \Delta H_f[A^+] + \Delta H_f[B^\cdot] - \Delta H_f[AB] \qquad (6)$$

Die Bildungswärme für das Ion A^+ berechnet sich dann zu

$$\Delta H_f[A^+] = AP(A^+) - \Delta H_f[B^\cdot] + \Delta H_f[AB] \qquad (7)$$

Analog können die Bildungswärmen der $[M\text{-}CH_3]^+$ Ionen aus Homoadamantan bzw. den Methyladamantanen berechnet werden. Aus

Homoadamantan $M + e \longrightarrow [M\text{-}CH_3]^+ + CH_3^\cdot + 2e$ folgt

$$\Delta H_f[M\text{-}CH_3]^+ = AP(M\text{-}CH_3)^+ - \Delta H_f[CH_3]^\cdot + \Delta H_f[M] \qquad (8)$$

Fußnote

Beispiele für die Bestimmung von Ionisierungs- und Auftrittspotentialen sowie die Berechnung von Bildungswärmen und Vergleich der Werte mit Daten, die über Photoelektronenspektroskopie erhalten wurden, siehe Literatur (101,102,103).

3.1.4 Messung der Deuterierungsgrade

Bei der Bestimmung von Isotopenmarkierungsgraden muß darauf geachtet werden, daß möglichst keine Überlagerungen durch M+1,2.. oder M-1,2.. -Ionen auftreten. Man mißt deshalb bei so geringen Drucken wie möglich, um Ionen-Molekül Reaktionen wie die Wasserstoffanlagerung zu $[M+1]^+$ zu unterdrücken, und bei niederen Elektronenenergien, um Wasserstoffabspaltungen zu $[M-1]^+$ zu verhindern. Weiterhin ist der natürliche ^{13}C Anteil in einer Verbindung zu berücksichtigen, der, sieht man von der Bildung von $[M+H]^+$-Ionen ab, im wesentlichen die Intensität des $[M+1]^+$-Ions bestimmt.

Für die Berechnung der Deuterierungsgrade (66,67) wurde ein FORTRAN-Programm entwickelt, mit dem Markierungsanteile von Molekülen mit bis zu vier Deuteriumatomen bestimmt werden können. Es berücksichtigt den Einbau von maximal zwei ^{13}C Atomen. Aufgrund des natürlichen ^{13}C-Gehalts von 1,1 % ist die statistische Wahrscheinlichkeit für den Einbau von zwei ^{13}C-Atomen schon so gering, daß der durch Vernachlässigung weiterer ^{13}C-Atome entstehende Fehler nicht mehr ins Gewicht fällt. Der natürliche Deuteriumanteil von 0,015 % pro H-Atom (62) wurde ebenfalls vernachlässigt, da ein maximaler Beitrag von 0,27 % zum $[M+1]^+$-Ion zu erwarten ist. Das folgende Beispiel eines Programmausdrucks (Abbildung 3-6) enthält alle Angaben, die für die Berechnung des Deuterierungsgrades notwendig sind. Aus der Zahl der C-Atome im Molekül errechnet das Programm den natürlichen ^{13}C-Anteil. Die Ionenintensitäten, aus denen der Deuteriumgehalt bestimmt wird, werden zur Kontrolle mit ausgedruckt. Sie werden durch computerunterstützte Aufnahmen im Niedervoltbereich gemessen und über jeweils acht Spektren gemittelt. Die Einheiten sind beliebig, jedoch müssen die Zahlen als REAL-Zahlen eingegeben werden.

```
DATUM (TTMMJJ)                    31/ 7/82
LAUFENDE NUMMER DES MASSENSPEKTRUMS              MS-NR.    13
ZAHL DER D-ATOME IM MOLEKUEL  D- ATOME =   2
INTENSITAETEN IN WILLK. EINHEITEN ABER MIT PUNKT.
UNDEUTERIERTES ION D-0 =              420.00
EINFACH DEUTERIERTES ION D-1 =       4484.00
DOPPELT DEUTERIERTES ION D-2 =     104020.00
ZAHL DER C-ATOME IM MOLEKUEL Z =       11.00
BERECHNUNG DER DEUTERIERUNGSGRADE ERFOLGTE UNTER BERUECKSICHTIGUNG DER
NATUERLICHEN 13-C ANTEILE.  DIE VERTEILUNG DES DEUTERIUMS IST WIE FOLGT:

                              D-0 =   0.39  %
                              D-1 =   4.09  %
                              D-2 =  95.52  %
```

Abb.3-6: FORTRAN-Programmausdruck für die Berechnung von Deuterierungsgraden

Beim Homoadamantan läßt sich auch bei niederer Elektronenenergie (ca. 12 eV) das $[M-1]^+$-Ion nicht vollständig unterdrücken. Durch Vermessen des unmarkierten Homoadamantans wird das Ausmaß der $[M-H]^+$-Bildung bestimmt und bei der Berechnung des Deuterierungsgrades berücksichtigt.

3.2 Massenspektren der Homoadamantane

Das Fragmentierungsverhalten des Adamantans und seiner Methylsubstitutionsprodukte wurde von Landa (104) und Yurchenko (14) ausführlich beschrieben. Im folgenden sollen die Massenspektren der Verbindungen vorgestellt werden, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden (Abbildung 3-7). Den Massenspektren a) - f) in Abbildung 3-7 ist gemeinsam, daß die Methyl-Eliminierung jeweils zu einem der intensivsten Fragmentionen führt. Es entsteht, durch Defokussierungsaufnahmen belegt, durch unimolekularen Zerfall des Molekülions (14).
Die weiteren Fragmentierungen des Homoadamantans wie M-1(-H), M-29($-C_2H_5$), M-43($-C_3H_7$), M-57($-C_4H_9$) und M-71($-C_5H_{11}$) sind durch metastabile Übergänge (14) gesichert.

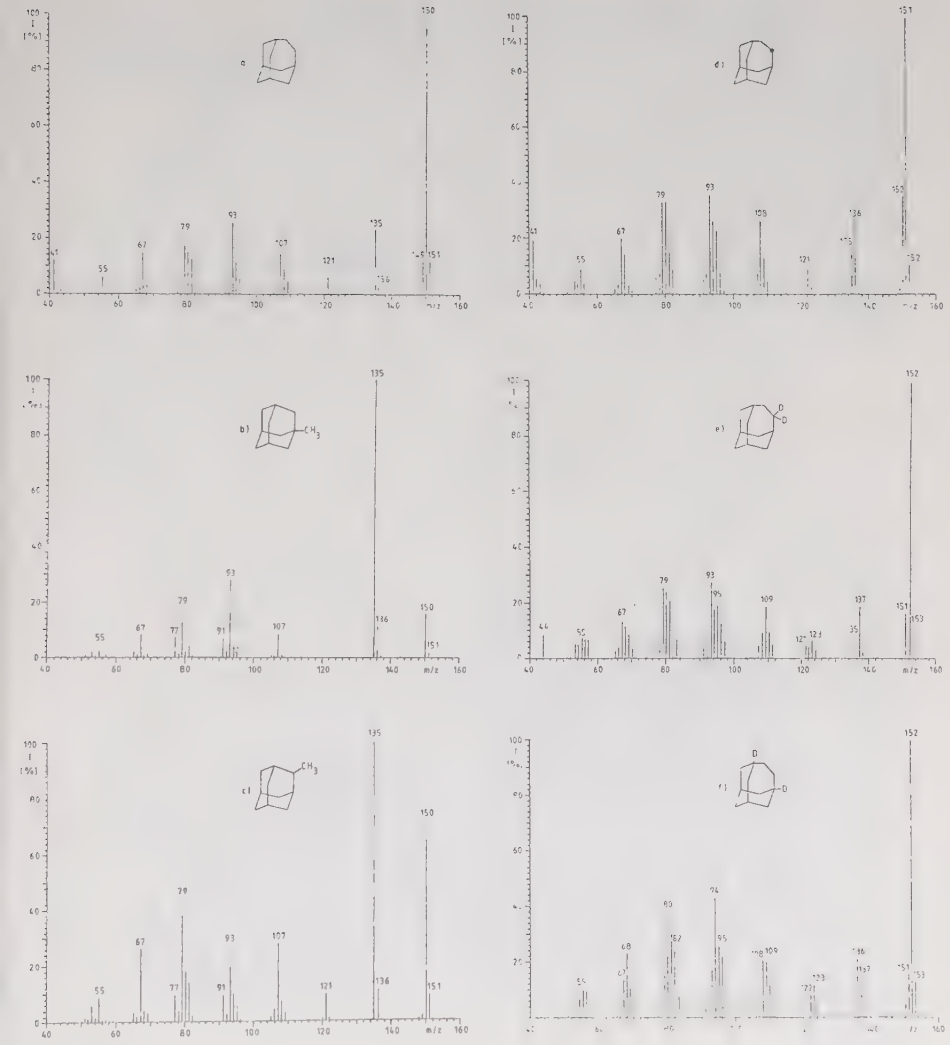


Abb.3-7: 70 eV Massenspektren der Homoadamantane
a) Homoadamantan
b) 1-Methyladamantan
c) 2-Methyladamantan
d) [4-^{13}C]-Homoadamantan
e) [4,4-D_2]-Homoadamantan
f) [3,6-D_2]-Homoadamantan

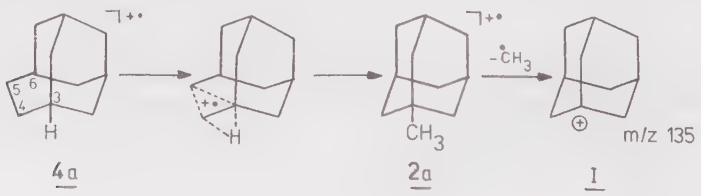
3.3 Methyl-Eliminierung aus Homoadamantanen

Das intensive Ion, das die Abspaltung eines Methylradikals aus Homoadamantan anzeigt, tritt auch in den Massenspektren der markierten Homoadamantane auf (Abbildung 3-7). Daneben erscheinen zusätzlich Ionen, die auf die Eliminierung markierter Methylradikale schließen lassen. Besonders ausgeprägt ist das $[M-CH_3]^+$-Ion in den Spektren von 1- und 2-Methyladamantan, da in diesen Verbindungen die Methylgruppe vorgebildet ist und durch einfachen Bindungsbruch abgespalten werden kann.

3.3.1 Zur Struktur der Molekülionen

Die allen Massenspektren der Verbindungen a) - f) in Abbildung 3-7 gemeinsame und intensive Methyl-Abspaltung könnte zu der Vermutung Anlaß geben, daß die Eliminierung über eine gemeinsame Struktur der Molekülionen verläuft. Insgesamt betrachtet gibt es jedoch durchaus Unterschiede in den Intensitätsverteilungen. Diese treten nicht nur in den 70 eV Spektren auf, sondern sind auch in den CA- und "Metastabilen"-Spektren der Molekülionen zu beobachten (105). Man kann daher annehmen, daß die Methylgruppen nicht aus einer, allen Molekülionen gemeinsamen, Struktur (oder einem ident. Strukturgemisch) heraus abgespalten werden, sondern daß höchstens eine teilweise Isomerisierung zu einer gemeinsamen Struktur stattfindet. Für die Methyl-Eliminierung aus Homoadamantan, die nicht direkt durch eine Homolyse geschehen kann, wurde von Yurchenko (14) folgender Mechanismus vorgeschlagen:

Schema 3-1



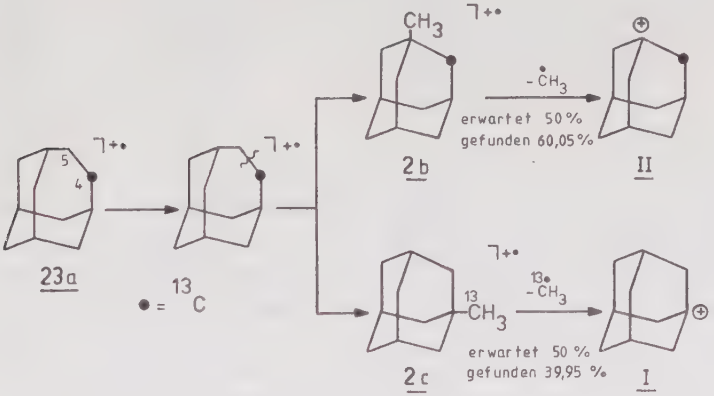
4a 2a I

Zunächst lagert sich das Radikalion 4a in das 1-Methyladamantan-Radikalkation 2a um, dann erfolgt die Eliminierung des Methylradikals zu I.

3.3.2 Umlagerung des [4-^{13}C]-Homoadamantans

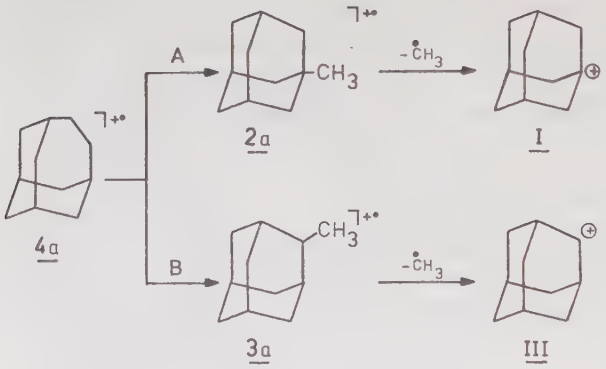
Das Fragmentierungsschema von Yurchenko (Schema 3-1) impliziert, daß die C-Atome 4 und 5 gleichberechtigt, d.h. gleich häufig nach der Umlagerung zu 2a in der Methylgruppe zu finden sind. Durch Markierung eines der C-Atome in der Zweierbrücke mit ^{13}C (33) konnte jedoch gezeigt werden, daß $^{12}CH_3^{\bullet}$ und $^{13}CH_3^{\bullet}$ nicht wie erwartet im Verhältnis 1:1 abgespalten wird. Statt dessen wird deutlich mehr unmarkiertes Methyl eliminiert (34)(s.Schema 3-2).

Schema 3-2



Die Methyl-Eliminierung aus dem Homoadamantan-Molekülion kann also nicht durch einfache Isomerisierung zum 1-Methyl-adamantan-Radikalkation und anschließendem Bindungsbruch erklärt werden. Vielmehr müssen neben den C-Atomen 4 und 5 weitere Kohlenstoffatome an der Bildung der Methylgruppe beteiligt sein.
Grundsätzlich stehen dem Homoadamantan-Radikalkation zwei Wege für die Ausbildung einer Methylgruppe offen (Schema 3-3).

Schema 3-3



Die Umlagerungsreaktion mit anschließender Methyl-Abspaltung führt im Weg A zum 1-Adamantylkation I, über Weg B zum 2-Adamantylkation III.
I ist in supersaurem Medium und in der Gasphase (106,107, 108,109) schon länger bekannt, das 2-Adamantylkation III dagegen wurde erst kürzlich als stabiles Ion in der Gasphase nachgewiesen und durch Stoßaktivierungsspektren charakterisiert (110). Wenn es gelingt, die Struktur des $[M-CH_3]^+$-Ions aus Homoadamantan eindeutig festzustellen, dann sollte auf den wirklichen Isomerisierungsweg, der der Methyleliminierung vorgeschaltet ist, geschlossen werden können. Zur Aufklärung von Ionenstrukturen leistet die CA-Spektroskopie (89) wertvolle Dienste. Durch Vergleich der

CA-Spektren der Ionen m/z 135 aus Homoadamantan, 1- und 2-Bromadamantan und 1- und 2-Methyladamantan konnte sichergestellt werden, daß das $[M-CH_3]^+$-Ion identisch ist mit den m/z 135-Spezies aus den 1-Adamantylverbindungen; ihm kann somit die Struktur des 1-Adamantylkations I zugeordnet werden. Die CA-Spektren der m/z 135-Ionen aus den 2-Isomeren sind trotz gewisser Gemeinsamkeiten zu den isomeren Ionen aus den 1-Isomeren so unterschiedlich, daß das 2-Adamantylkation als mögliche Struktur ausscheidet. Dieser Sachverhalt konnte auch durch die Aufnahme der DADI-Spektren der Ionen m/z 135 der oben genannten Verbindungen in guter Übereinstimmung bestätigt werden (s.Tabelle 3-1 und Abbildung 3-8).

Tab.3-1: CA-Spektren der $[M-CH_3]^+$-Ionen aus Homoadamantan 4, 1-Methyladamantan 2 und 2-Methyladamantan 3

Fragment m/z	4		2		3	
134	2.8		2.4		5.5	
119	11		8.7		11	
117	5.3		5.2		4.1	
115	3.5		3.3		2.5	
107	18	(38)	21	(39)	18	(36)
106	12		12		16	
93	46	(34)	53	(35)	51	(33)
92	32		33		32	
81	11	(3.7)	12	(3.6)	16	(5.0)
79	34	(17)	44	(17)	31	(16)
77	16		17		14	
69	4.0		3.8		4.8	
67	12	(6.5)	12	(5.0)	27	(9.2)
65	4.9		4.7		3.7	
57	1.0		0.9		0.7	
55	5.4		5.4		4.8	
53/52	3.0		3.0		2.6	
43	0.8		0.8		0.8	
41	3.9		3.6		3.7	
39	3.7		3.6		3.0	
29	0.4		0.4		0.6	
27	0.5		0.5		1.0	

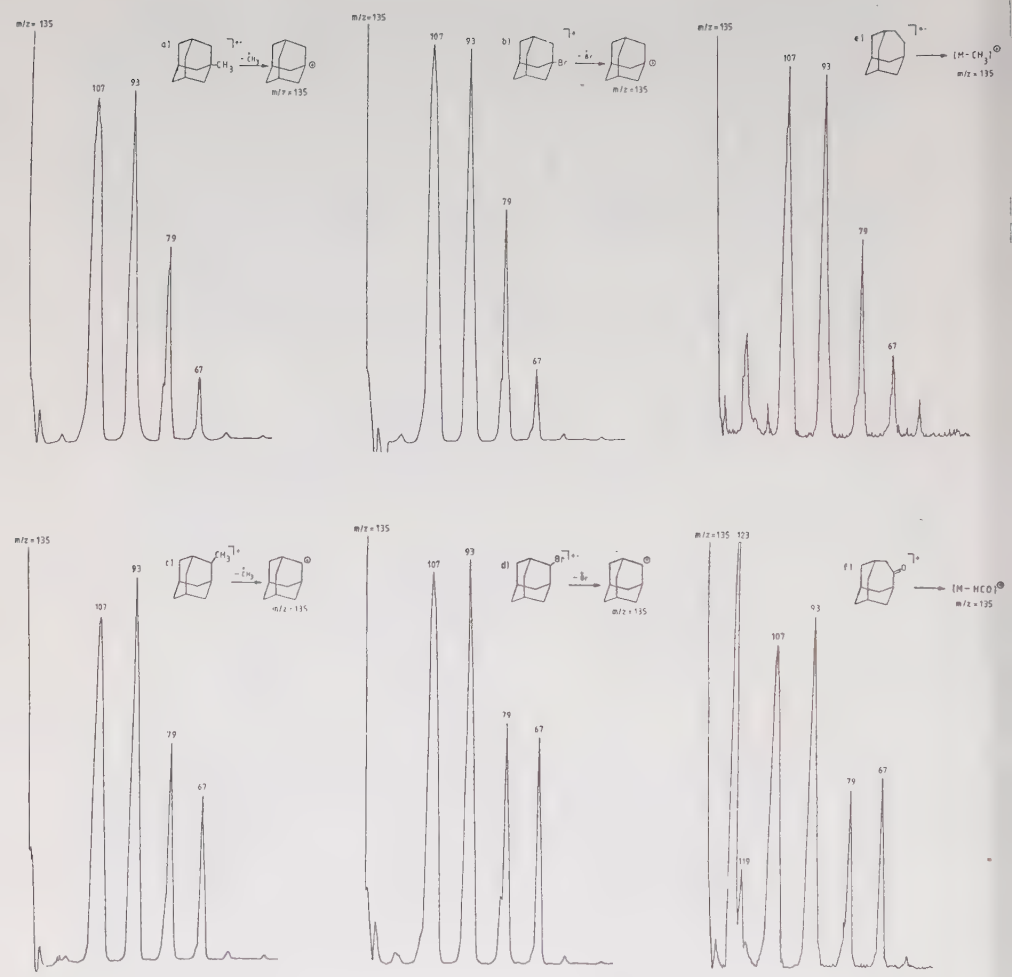
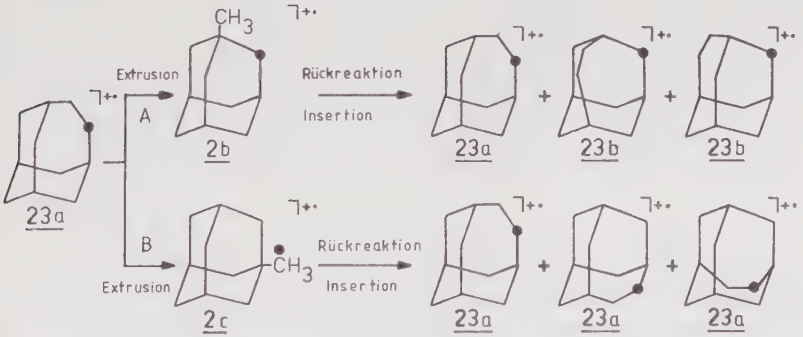


Abb.3-8: DADI-Spektren der $[M-CH_3]^+$-, $[M-Br]^+$ - und $[M-HCO]^+$-Ionen von
a) 1-Methyladamantan
b) 1-Bromadamantan
c) 2-Methyladamantan
d) 2-Bromadamantan
e) Homoadamantan
f) Homoadamantanon-(4)

Wie Abbildung 3-8 zeigt, sind die DADI-Spektren sowohl der 1- als auch der 2-Isomeren untereinander identisch. Das DADI-Spektrum aus Homoadamantan e) läßt die Zugehörigkeit des betreffenden $[M-CH_3]^+$-Ions zu der Struktur der 1-Adamantylkationen in a) und b) der Abbildung 3-8 deutlich erkennen. (Auf das DADI-Spektrum von $[M-HCO]^+$ aus Homoadamantanon f) wird später eingegangen).
Damit ist jedoch der von der Statistik abweichende ^{13}C-Gehalt im $[M-CH_3]^+$-Ion nicht zu erklären. Offensichtlich laufen vor der Methyleliminierung weitere Prozesse ab, die zunächst eine Verteilung der ^{13}C-Markierung bewirken. Nimmt man an, daß die Isomerisierung 4a ⟶ 2a reversibel ist,

so ergeben sich beim markierten Homoadamantan folgende Möglichkeiten

Schema 3-4

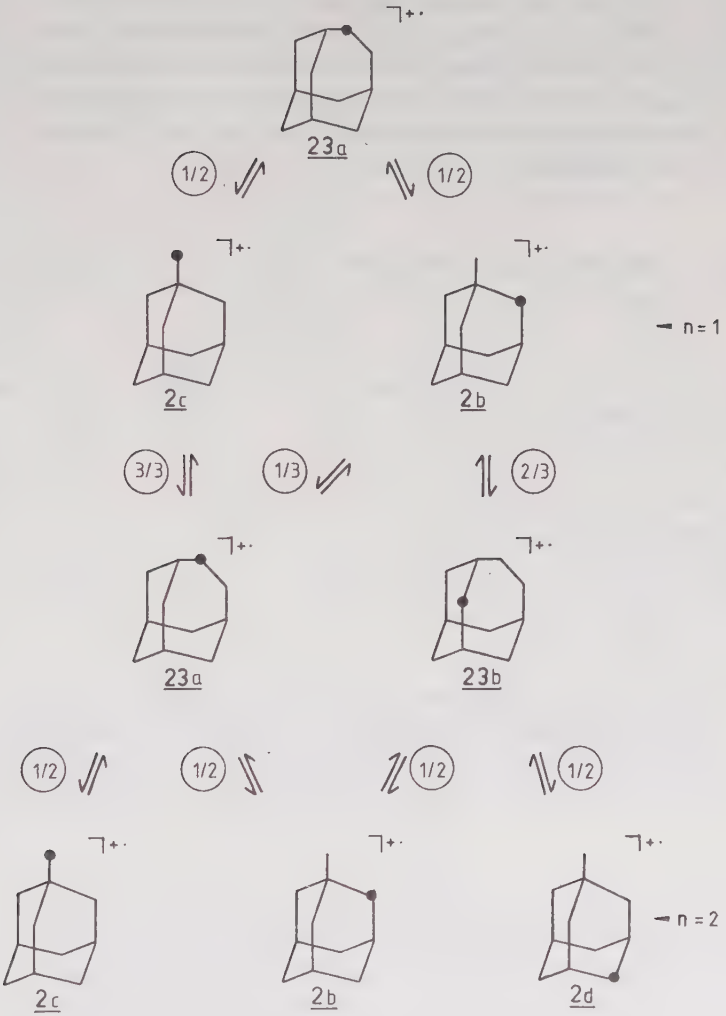


Wie in Schema 3-4 erläutert, hat die durch Ringverengung über Weg A entstandene Spezies 2b für die Insertion der CH_3-Gruppe drei Wege offen. Davon führen zwei zu Homo-

adamantan-Ionenradikalen, die nicht in der Zweierbrücke markiert sind (23b). Eine zweite Extrusion muß daher stärker zur Ausbildung von unmarkiertem CH_3 und somit vermehrt zur Abspaltung von $^{12}CH_3$-Radikalen führen. Das über Weg B erhaltene Methyl-^{13}C markierte Ion 2c hat für die erste Rückreaktion ebenfalls drei Möglichkeiten zur Verfügung, die jedoch alle zum identischen Ausgangsprodukt 23a zurückführen. Jeder weitere Isomerisierungsschritt trägt hier wegen der Gleichberechtigung der Wege A und B zu einer stärkeren Gewichtung des $^{12}CH_3$-Verlustes bei. Verfolgt man den Verlauf der möglichen Isomerisierungsschritte und hält die Strukturen der dabei entstehenden neuen und identischen Produkte fest, so kann folgendes Isomerisierungsschema angegeben werden (Schema 3-5).

Anmerkungen zu Schema 3-5
n ist die Zahl der Umlagerungszyklen
Die eingekreisten Zahlen geben die statistischen Häufigkeiten an
(x/y) y ist die Anzahl der für die reagierende Spezies möglichen Extrusionen bzw. Insertionen
x gibt die Zahl der Möglichkeiten wieder, die zu identischen Produkten führen

Schema 3-5 Umlagerungen des [4-^{13}C]-Homoadamantan-molekülions



Für eine einmalige Umlagerung sollte das Verhältnis von $^{12}CH_3$: $^{13}CH_3$ wie in Schema 3-2 gezeigt 1:1 bzw.50%:50% sein. Schon nach zwei Isomerisierungsschritten erwartet man für die Methylgruppenverteilung ein Verhältnis von $^{12}CH_3$: $^{13}CH_3$ wie 2:1 oder 66,7%:33,3% (Schema 3-5). In Tabelle 3-2 sind die experimentellen und berechneten Werte gegenübergestellt. Sie wurden mit Hilfe der "linked-scan" Technik an den metastabilen Ionen des [4-^{13}C]-Homoadamantans gemessen.

Tab.3-2: gefundene und berechnete $^{13}CH_3/^{12}CH_3$-Verteilung bei der Methyleliminierung aus [4-^{13}C]-Homoadamantan

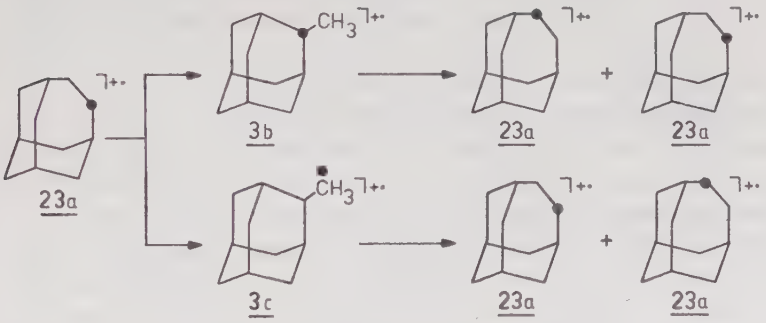
	% $^{13}CH_3$	% $^{12}CH_3$
eigenes Experiment	39.95	60,05
Messung in Berlin*) (105)	37	63
theor.Wert für 1-malige Umlagerung n = 1	50	50
theor.Wert für 2-malige Umlagerung n = 2	33.3	66.7

*) Mein Dank gilt Prof.H.Schwarz, der diese Messungen in seinem Laboratorium ermöglicht hat, bevor entsprechende apparative Einrichtungen in Tübingen installiert werden konnten.

Die Annahme einer reversiblen und mehrfach durchlaufenen Umlagerung des Homoadamantan-Radikalkations über das 1-Methyladamantan-Radikalkation (Schema 3-4) erklärt zwanglos die Abweichung von der statistischen Verteilung für eine einmalige Isomerisierung. Im Gegensatz zum Yurchenko-Mechanismus (Schema 3-1) (14) steht die Methylabspaltung

nach erfolgter Isomerisierung zum Radikalkation des 1-Methyladamantans in Konkurrenz zur Rückreaktion zur Homoadamantanstruktur. Das ^{13}C-Markierungsexperiment belegt, daß im Durchschnitt etwas weniger als zwei Isomerisierungszyklen ablaufen (Tabelle 3-2), ehe die $CH_3^{\bullet}$-Eliminierung zum Zuge kommt. Daß die Umlagerung nicht über das 2-Methyladamantan-Radikalkation verläuft (Schema 3-6), wird nicht nur durch CA- und DADI-Spektren hinreichend bewiesen, sondern auch durch die Tatsache unterstützt, daß eine Umlagerung über das 2-Isomere die gefundene Verteilung nicht zu erklären vermag.

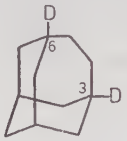
Schema 3-6



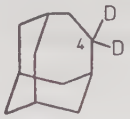
Die reversible, mehrfache Isomerisierung über das 2-Methyladamantan-Molekülion fordert eine strenge Einhaltung der theoretisch erwarteten 1:1-Verteilung, da die Markierung bei der Rückreaktion zum Homoadamantan nur in die Zweierbrücke zurückkehren kann (Schema 3-6).

3.3.3 Umlagerung deuterierter Homoadamantane

Der Mechanismus der Methyleliminierung, der beim [4-^{13}C]-Homoadamantan die Abweichung der $^{12}CH_3/^{13}CH_3$-Verteilung von der, nach Yurchenko erwarteten (14), so gut erklären konnte, wurde an zwei weiteren Beispielen auf seine Richtigkeit hin überprüft.



6

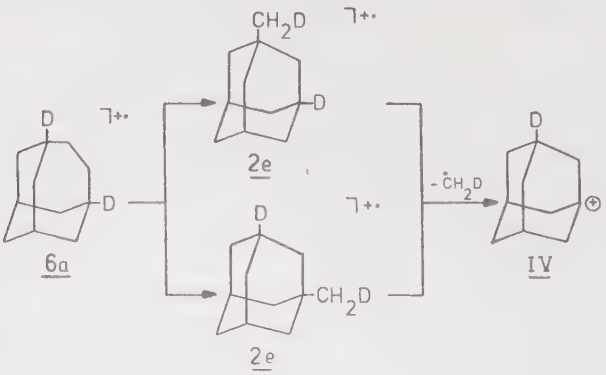


5

Die metastabilen Zerfälle der Radikalkationen der deuterierten Homoadamantane 6 und 5 wurden mit Hilfe der "linked-scan" Technik registriert. Überlagerungen der Metastabilen- Charakteristiken durch Signale unvollständig deuterierter Komponenten sind nicht möglich, da durch die angewandte Technik mit einer hohen Energieauflösung ausschließlich die metastabilen Zerfälle einer einzelnen Ionensorte (hier der deuterierten Molekülionen) beobachtet werden können.

Beim ersten Isomerisierungsschritt (Schema 3-7) bildet sich aus dem Molekülion von 6a das Radikalion 2e aus, das in der Methylgruppe einfach deuteriert ist.

Schema 3-7



Dabei spielt die Richtung der Öffnung der Ethanobrücke keine Rolle, da auf beiden Wegen identische Methyladamantan-Radikalionen erhalten werden. Ohne weitere Umlagerungen müßte man ausschließlich $^{\cdot}CH_2D$-Eliminierungen erwarten (2e ⟶ IV). Das Experiment zeigt jedoch, daß neben dem $^{\cdot}CH_2D$-Radikal in beträchtlichem Maße auch $^{\cdot}CH_3$ abgegeben wird, das gefundene Verhältnis beträgt:

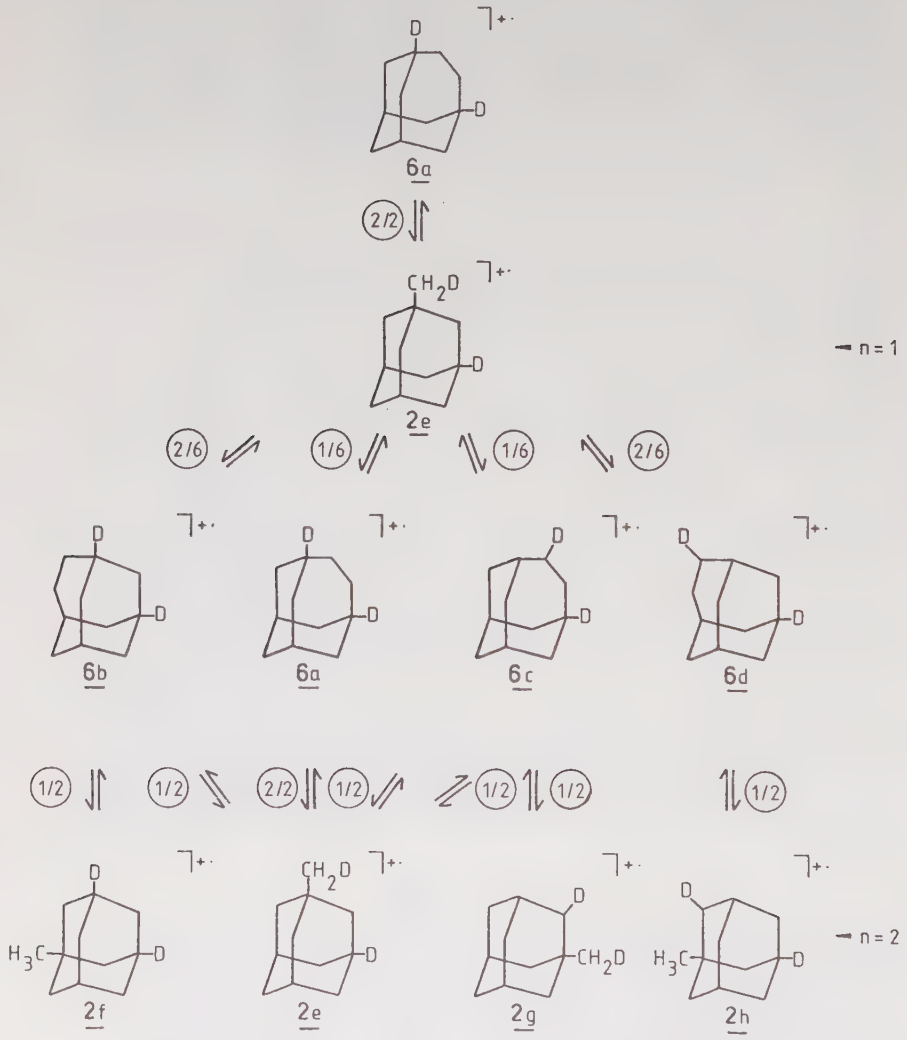
$$CH_2D : CH_3 = 65\ \% : 35\ \%$$

Dies belegt erneut die Reversibilität des Umlagerungsschrittes, durch die die Ausbildung einer unmarkierten Methylgruppe ermöglicht wird. Stellt man die für Isomerisierung und Rückreaktion möglichen Kombinationen zusammen, so ist die Bildung folgender isotopomerer Spezies zu erwarten:

Anmerkung zu Schema 3-8

n ist die Zahl der Umlagerungszyklen
die eingekreisten Zahlen sind die statistischen Häufigkeiten (s. Fußnote Schema 3-5)

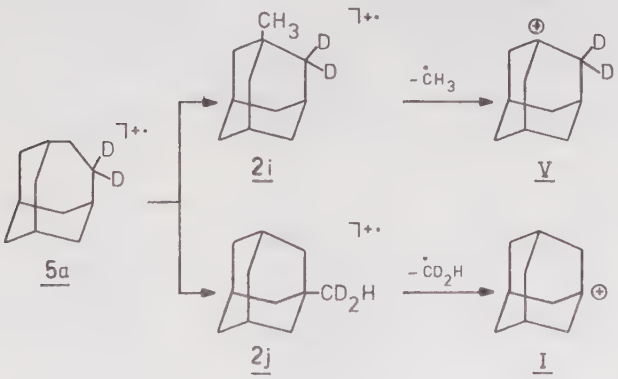
Schema 3-8 Umlagerungen des [3,6-D_2]-Homoadamantan-Molekülions



Der erste Isomerisierungsschritt führt zu zwei identischen Strukturen. Während sich im ersten Schritt nur CH_2D-Gruppen ausbilden können, besteht die Wahrscheinlichkeit, daß nach der zweiten Umlagerung ein Drittel der Molekülionen eine undeuterierte Methylgruppe besitzt. Von der Statistik her erwartet man ein Verhältnis von

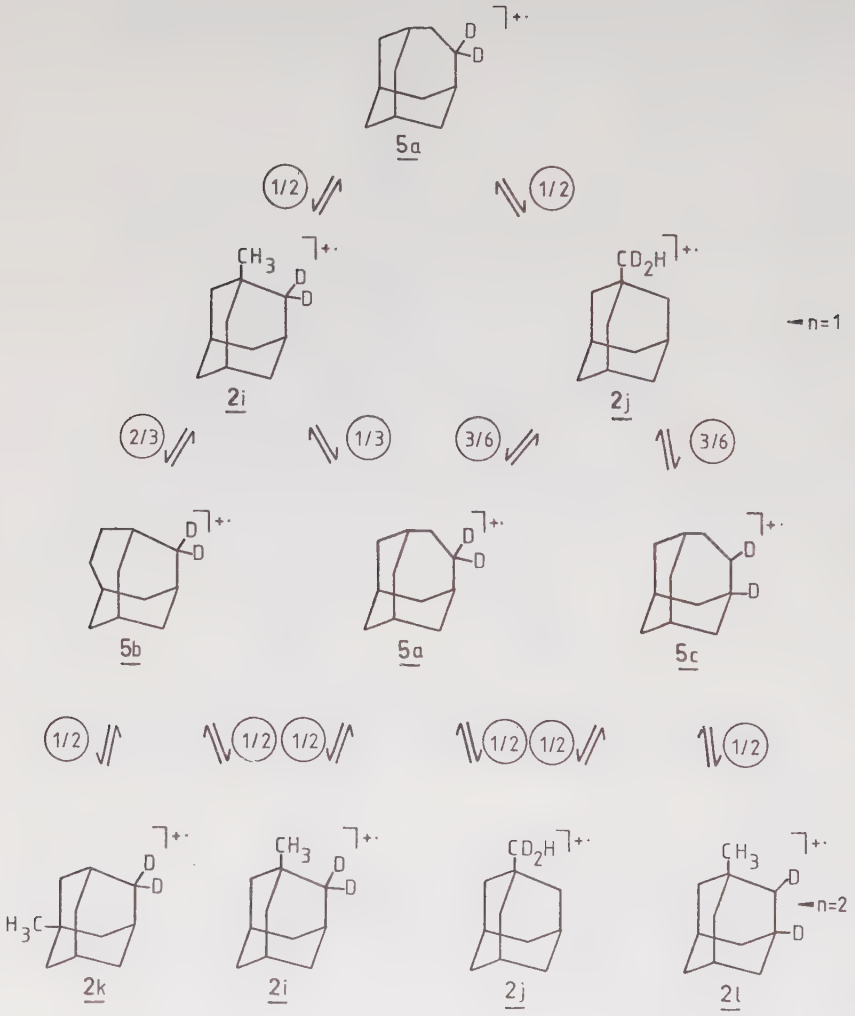
$$CH_2D : CH_3 = 66{,}7\ \% : 33{,}3\ \%$$

Vergleicht man den theoretisch vorausgesagten Wert mit dem experimentellen Ergebnis, so kann die Annahme in guter Übereinstimmung bestätigt werden, daß vor der Methyl-Eliminierung etwa zwei reversible Umlagerungen stattfinden.
Für die Umlagerung des [4,4-D_2]-Homoadamantans 5 läßt sich zur theoretischen Voraussage der Umlagerungsvorgänge ein ganz ähnliches Isomerisierungsschema entwerfen. Hier aber führt schon die erste Umlagerung nicht wie beim [3,6-D_2]-Homoadamantan zu identischen Ionen, sondern es ist in Abhängigkeit von der Richtung der Öffnung der Zweierbrücke die Eliminierung von $^{\bullet}CD_2H$ und $^{\bullet}CH_3$ zu erwarten (Schema 3-9).
Schema 3-9



Da auch für das [4,4-D_2]-Homoadamantan-Radikalkation eine mindestens zweifache Umlagerung gelten soll, läßt sich folgendes Schema aufstellen (Schema 3-10).

Schema 3-10 Umlagerungen des [4,4-D_2]-Homoadamantan-Molekülions



n ist die Zahl der Umlagerungszyklen
die eingekreisten Zahlen sind die statistischen Häufigkeiten (s. Fußnote Schema 3-5)

Nach zwei Umlagerungen müssen $^{\cdot}CH_3$ und $^{\cdot}CD_2H$ im Verhältnis

$$CH_3 : CD_2H = 61,1\ \% : 38,9\ \%$$

eliminiert werden. Aus dem "linked-scan"-Spektrum kann ein Wert von

$$CH_3 : CD_2H = 60,6\ \% : 39,4\ \%$$

ermittelt werden. Dies spricht wiederum in Einklang mit allen anderen Messungen dafür, daß Homoadamantan vor der Methyl-Eliminierung ca. zwei reversible Umlagerungszyklen durchläuft.

3.3.4 Zur Formylabspaltung aus Homoadamantanon-(4)-Molekülionen

Die $[C_{10}H_{15}]^+$ -Ionen (m/z 135) aus 1- und 2-substituierten Adamantanen besitzen unterschiedliche Strukturen, die nicht interkonvertieren. Wie vorstehend erläutert sind die CA- und "Metastabilen"- Spektren des $[M-CH_3]^+$ -Ions des Homoadamantans identisch mit den entsprechenden Spektren der $[C_{10}H_{15}]^+$-Ionen aus 1-Adamantyl-Verbindungen. Folglich ist dem $[M-CH_3]^+$ -Ion aus 4a die 1-Adamantylstruktur I zuzuordnen.

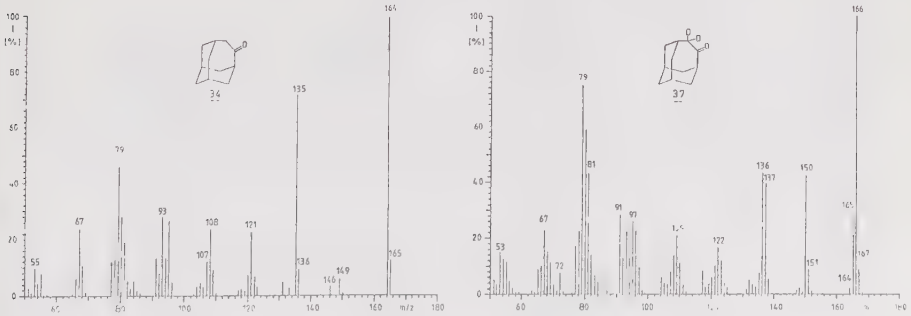
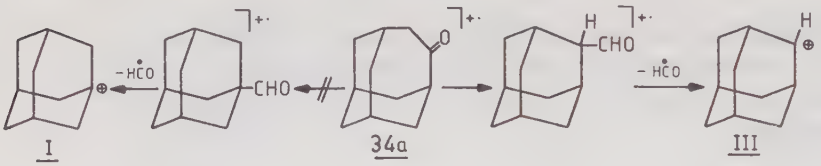


Abb.3-9: Massenspektren von Homoadamantanon-(4) 34 und [5,5-D_2]-Homoadamantanon-(4) 37

Auch das Massenspektrum von Homoadamantanon-(4) 34 weist einen intensiven Peak bei m/z 135 für $[C_{10}H_{15}]^+$ auf (Abbildung 3-9). Es bietet sich daher an, der Methylabspaltung aus 4a eine Formylabspaltung aus 34a an die Seite zu stellen, die über einen analogen Mechanismus erfolgen sollte (Schema 3-11).

Schema 3-11



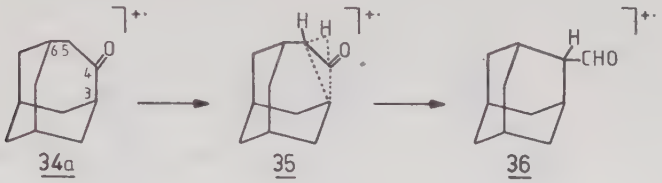
CA- (Tabelle 3-3) und "Metastabilen"- (Abbildung 3-3) - Spektren führen jedoch zu dem überraschenden Resultat, daß das $[M-HCO]^+$ -Ion aus 34a eine 2-Adamantyl-Struktur III aufweist.

Tab.3-3: CA-Spektren der $[C_{10}H_{15}]^+$-Ionen aus 1-Methyladamantan 2, 2-Methyladamantan 3 und Homoadamantanon-(4) 34

Fragmention (m/z)	2	3	34
119*	9.8*	9.1*	8.9*
117	5.5	4.6	4.7
115	3.2	2.7	2.9
107*	25.1*	19.0*	16.1*
106	12.4	13.2	12.7
93*	57.5*	52.7*	46.4*
91	33.1	31.7	30.6
81*	13.2*	17.1*	15.4*
79*	45.9*	35.4*	31.5*
77	18.0	16.3	15.9
69	4.0	5.3	5.3
67*	12.9*	33.5*	34.4*
65	4.2	4.7	5.2
57	0.9	0.9	0.8
55	4.4	5.1	5.8
53/52	3.2	3.6	3.6
43	1.1	1.1	1.0
41	3.8	3.9	4.5
39	4.0	4.5	4.9
29	0.5	0.7	0.8
27	1.4	1.5	1.5

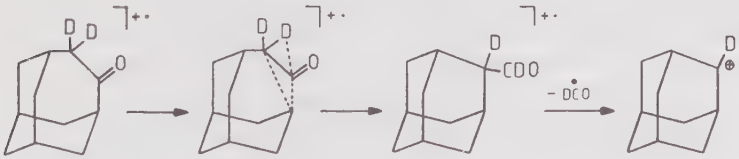
*) diese Signale sind auch im MI-Spektrum vorhanden

Offensichtlich ist die Bindung zwischen C-4 und dem benachbarten Brückenkopf C-3 in 34a so sehr geschwächt, daß der Bruch dieser Bindung im Vergleich zu einem C-4-C-5-Bindungsbruch sehr viel leichter vonstatten geht und über den Übergangszustand 35 ionisiertes



2-Formyladamantan 36 entsteht. Im Massenspektrum des [5,5-D_2]-Homoadamantanon-(4) 37 treten an Stelle des Ions bei m/z 135 zwei Ionen bei m/z 136 und 137 von etwa gleicher Intensität (Abbildung 3-9), d.h. es findet nebeneinander HCO und DCO-Abspaltung statt. Wie Hochauflösungsmessungen belegen (s. Exp.Teil), geht nur ein unbedeutender Teil (ca. 6 %) der $[M-29]^+$- bzw. $[M-30]^+$ -Ionen auf die Abspaltung von C_2H_5- bzw. C_2H_4D zurück. Die Eliminierung von HCO neben DCO bedeutet, daß vor der Isomerisierung zu ionisiertem 2-Formyladamantan 36 ein partielles "Scrambling" des Deuteriums stattgefunden haben muß, da anderenfalls nur DCO eliminiert werden könnte (Schema 3-12).

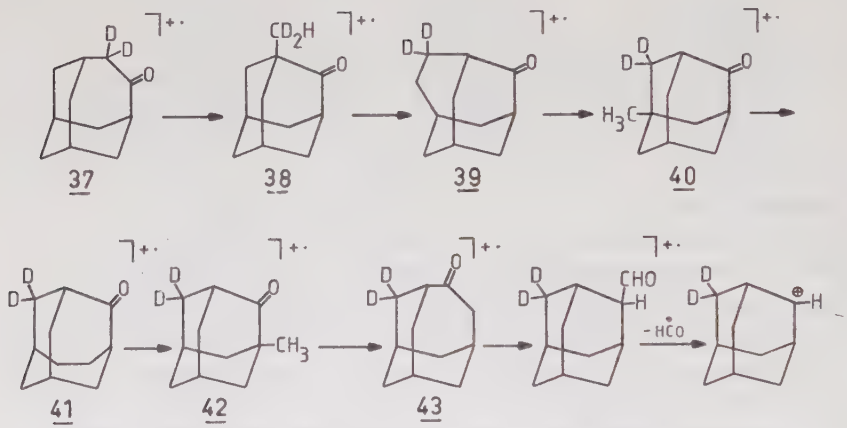
Schema 3-12



Möglicherweise erfolgt dieses Scrambling über die r e v e r s i b l e Extrusion einer Methylgruppe analog der Situation beim Homoadamantan. Es ergeben sich dann bei

der erneuten Einschiebung der Methylgruppe eine Reihe von Homoadamantanon-Strukturen, die kein Deuterium in der Zweierbrücke mehr aufweisen, so daß die Isomerisierung zu 2-Formyladamantan-Spezies auch Strukturen mit undeuterierter Formylgruppe liefert, z.B.

Schema 3-13



Im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Homoadamantan sind die Tricycloundecan-Strukturen (z.B. 39, 41, 43) und die Tricyclodecan - Strukturen (38, 40, 42) mit Methyl an einem Brückenkopf untereinander chemisch nicht äquivalent, ihre Bildungsraten damit verschieden, so daß Vorhersagen über die Deuteriumverteilung nach einer bestimmten Anzahl von Isomerisierungszyklen prinzipiell nicht möglich sind. Die hier gegebene Interpretation, wonach kompetitiv zur Isomerisierung zum 2-Formyladamantan-Ionenradikal über eine Extrusions-Insertions-Sequenz mit intermediären Brückenkopf-methylierten Adamantanon-Spezies eine Deuteriumverteilung stattfindet, kann daher nur qualitativer Natur sein.

Die Annahme einer Methyl-Extrusion/Insertion wird am Beispiel des [5-^{13}C]-Homoadamantanon-(4) 22 (Abbildung 3-10) bestätigt.

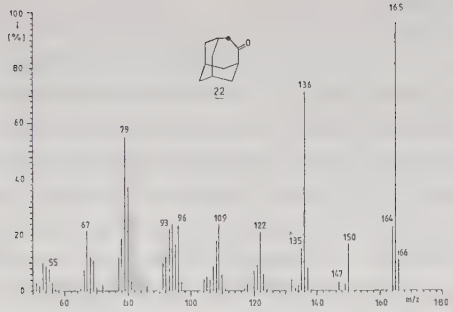
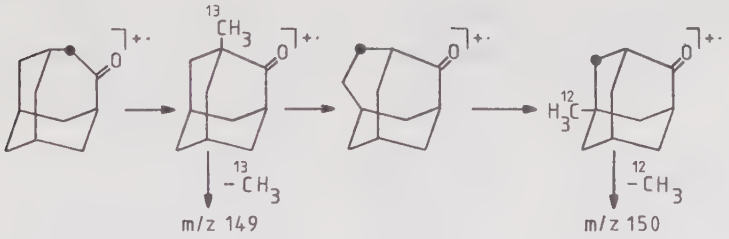


Abb.3-10: Massenspektrum von [5-^{13}C]-Homoadamantanon-(4) 22

Das "linked-scan"-Spektrum des Molekülions von 22 zeigt die Eliminierung von $^{13}CH_3$ und $^{12}CH_3$ an. Das Verhältnis $^{12}CH_3$: $^{13}CH_3$ = 3 : 1 weist darauf hin, daß in beachtlichem Ausmaß unmarkiertes Methyl abgespalten wird. Die intensive $^{12}CH_3$ Eliminierung ist nur durch einen Umlagerungsprozeß, wie er in ähnlicher Form für das [5,5-D_2]-Homoadamantanon-(4) (Schema 3-13) entworfen wurde, zu erklären.

Schema 3-14



Die der Formylabspaltung vorgelagerte Methyl-Extrusions-Insertions-Sequenz ist in Schema 3-14 vorgestellt. Da auch hier chemisch nicht äquivalente Tricycloundecan- bzw. Tricyclodecanstrukturen beteiligt sind (vgl. Schema 3-13), kann diese Betrachtung ebenfalls nur qualitativer Natur sein.

3.4. Bildungsenthalpien

Aus massenspektrometrisch ermittelten Ionisierungs- und Auftrittsenergien lassen sich im Prinzip Bildungswärmen von Ionen bestimmen, wenn die Bildungswärmen der am Ionisierungs- bzw. Fragmentierungsprozeß beteiligten Neutralteilchen bekannt sind. In dieser Arbeit wurden die Ionisierungsenergien der Molekülionen und die Auftrittspotentiale der $[M-CH_3]^+$-Ionen von Homoadamantan und den Methyladamantanen gemessen. Zur Berechnung der Bildungswärmen der Molekülionen und der $[M-CH_3]^+$-Fragmentionen müssen die Bildungswärmen des Homoadamantans, der Methyladamantane und des Methylradikals bekannt sein. Die Bildungsenthalpien der isomeren Methyladamantane sind aus kalorimetrischen Messungen bekannt (111,112). Aus Kraftfeldrechnungen (113,114,115,116) ergeben sich Werte, die in befriedigender Übereinstimmung dazu stehen. Für Homoadamantan stehen nur berechnete Werte zur Verfügung. Nach einer neueren Untersuchung (117) beträgt die Bildungswärme des Methylradikals 34.9 kcal/mol. Eine Übersicht über die berechneten Bildungswärmen gibt Tabelle 3-4.

Tab.3-4: Berechnete und experimentelle Bildungswärmen von 4, 2 und 3 in kcal/mol

	Schleyer (calc.)	Allinger (calc.)	McKervey (exp.)
Homoadamantan 4	-29.96	-27.77	-
1-Methyladamantan 2	-41.82	-42.89	-40.57
2-Methyladamantan 3	-37.94	-39.04	-35.66

Die Messung der Ionisierungs- und Auftrittspotentiale erfolgte mit Cyclohexan als Referenzsubstanz, dessen Ionisierungspotential mit 9.88 eV genau bekannt ist (62). Die Bestimmungen wurden mehrfach durchgeführt und nach einem längeren Zeitraum wiederholt, ohne daß die Ergebnisse nennenswerte Abweichungen gezeigt hätten. Nach der Aufnahme

der Ionenausbeutekurven und ihrer Normierung auf die Intensität bei 30 eV wurden die Meßwerte auf halblogarithmischem Papier gegen die Energie des ionisierenden Elektronenstrahls aufgetragen. Die Kurvenverläufe sind in etwa parallel und erlauben durch Differenzbildung mit der Kennlinie der Referenzsubstanz die Bestimmung der Ionisierungs- bzw. Auftrittspotentiale. Die so gefundenen Werte sind in Tabelle 3-5 zusammengestellt.

Tab.3-5: Ionisierungs- und Auftrittspotentiale von 4, 2 und 3 in eV bzw. kcal/mol

	Homo-adamantan	1-Methyl-adamantan	2-Methyl-adamantan
$IP[M]^{+\cdot}$	9.44 / 217.7	9.26 / 213.5	9.34 / 215.4
$AP[M-CH_3]^+$	10.11 / 233.1	9.90 / 228.3	10.19 / 235.0

Mit den Gleichungen (6) bis (8) errechnen sich daraus folgende Bildungswärmen für die untersuchten Molekül- bzw. $[M-CH_3]^+$-Ionen.

Tab.3-6: Bildungswärmen der Molekül- und $[M-CH_3]^+$-Ionen von 4, 2 und 3 in kcal/mol

	Homo-adamantan	1-Methyl-adamantan	2-Methyl-adamantan
Molekülion	187.7(S)	171.7(S)	177.44(S)
$\Delta H_f[M^{+\cdot}]$	190.1(A)	170.6(A)	176.0(A)
		172.96(McK)	179.72(McK)
Fragmention	168.27(S)	151.5(S)	162.14(S)
$\Delta H_f[M-CH_3]^+$	170.46(A)	150.5(A)	161.04(A)
		152.82(McK)	164.42(McK)

(S) mit Bildungswärmen nach Schleyer
(A) mit Bildungswärmen nach Allinger
(McK) mit Bildungswärmen nach McKervey

In erster Näherung sollten die experimentellen Bildungswärmen für Ionen identischer Struktur aus verschiedenen Vorläufern gleich groß sein. Da im vorigen Abschnitt ausgeführt wurde, daß die $[M-CH_3]^+$-Ionen aus 1-Methyladamantan und Homoadamantan jeweils eine 1-Adamantylstruktur besitzen, wären für beide $[M-CH_3]^+$-Fragmente übereinstimmende Bildungswärmen zu erwarten. Experimentell findet man aber Unterschiede von 16.77 kcal/mol = 0,73 eV (ΔH_f Werte nach Schleyer) bzw. 19.96 kcal = 0.86 eV (ΔH_f Werte nach Allinger). Die Bestimmung von Ionisierungs- und Auftrittspotentialen nach der Elektronenstoßmethode mit konventionellen Massenspektrometern ist aus nachstehend genannten Gründen nur von begrenzter Genauigkeit:

a) Absolutwerte der Elektronenenergien sind nicht zu bestimmen, da die aus der Kathode austretenden Elektronen eine Energieverteilung aufweisen

b) Auch bei Verwendung von Vorratsgefäßen für den Probeneinlaß kann eine Abnahme der Gesamtintensität des Dampfdruckes während der Messung zu Verfälschungen des Meßergebnisses führen

c) Weniger intensive Ionenintensitäten erfordern hohe Verstärkungseinstellungen im SEV-System, was zu einer Verschlechterung des Signal/Rausch-Verhältnisses und damit zu einer ungenaueren Messung der Ionenintensitäten führt.

Diese apparativ bedingten Schwierigkeiten führen dazu, daß bei wiederholten Messungen die Elektronenenergien kaum genauer als auf $\pm$ 0.1 eV (= 2.3 kcal) bestimmt werden können. Die Abweichungen von 0.7 bis 0.9 eV lassen sich allerdings kaum mit der experimentellen Ungenauigkeit der Methode begründen. Hierfür sind eher Vereinfachungen verantwortlich, die bei der Berechnung der ΔH_f-Werte vorausgesetzt werden. Die zur Berechnung der Bildungsenthalpie $\Delta H_f[M-CH_3]^+$ verwendete Gleichung (8) muß genau genommen um einen Term E erweitert werden, der die Möglichkeit berücksichtigt, daß ein oder beide Produktspezies($[M-CH_3]^+$, $[CH_3]^\cdot$) überschüssige Energie entweder in Form von Translations- oder innerer Energie mitführen (61). Dies ist in Gleichung (9) durch den

Term E berücksichtigt.

$$\Delta H_f[M\text{-}CH_3]^+ = AP[M\text{-}CH_3]^+ - \Delta H_f[CH_3]^\cdot + \Delta H_f[M] + E \quad (9)$$

Theoretische Überlegungen, die auf der Quasigleichgewichtstheorie (QET) der massenspektrometrischen Fragmentierungsprozesse fußen, lassen erwarten, daß der Betrag E nicht in allen Fällen vernachlässigt werden darf. Auftrittspotentialmessungen werden an Ionen durchgeführt, die in der Ionenquelle durch eine Fragmentierungsreaktion gebildet wurden. Dabei muß das Vorläuferion bei der Ionisierung so viel Energie aufgenommen haben, daß 1.) die Aktivierungsenergie E_o aufgebracht werden kann und 2.) die Zerfallsreaktion innerhalb der üblichen Verweildauer der Ionen in der Quelle (ca. 10^{-5} - 10^{-6} sec.) eintritt. Bei der Wechselwirkung mit den Elektronen wird meist ein ganzes Energiespektrum übertragen, so daß viele Ionen mehr Energie besitzen, als für die Zerfallsreaktion notwendig wäre (non fixed energy). Diese Energie kann beim Zerfall des Molekülions in ein Fragmention und ein Neutralteilchen als innere Energie auf die Teilchen übertragen werden, oder aber in Form kinetischer Energie freigesetzt werden (kinetic energy release). Wie oben angedeutet, muß die Fragmentierung so schnell verlaufen, daß sie noch vor der Beschleunigung stattgefunden hat. Dies bedeutet, daß die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls $\geq 10^5$ sec^{-1} sein muß. Es kann daher ein über die Aktivierungsenergie E_o hinausgehender zusätzlicher Energiebetrag erforderlich sein, der die Geschwindigkeitskonstante so erhöht, daß die Reaktion entsprechend schnell ablaufen kann. Diese zusätzliche Energie nennt man den "kinetic shift" (61,95,103,118,119,120). Tritt ein "kinetic shift" auf, so erhält man für das Auftrittspotential einen Wert, der höher liegt, als es dem thermodynamischen Minimum entspricht. Die Größenordnungen des "kinetic shift" zeigen Untersuchungen, die am Beispiel der HCN-Eliminierung aus Benzonitril (120,121) durchgeführt wurden.

Durch Vergleich der Ionenausbeutekurven der $[C_6H_4]^{+\cdot}$-Ionen aus der Ionenquelle bzw. dem ersten und zweiten feldfreien Raum wurde der "kinetic shift" zu 1.3 eV (122), 0,6 eV (119), 0.66 eV (123) und 0.7 eV (124) bestimmt. Weiterhin geht in den Term E (Gleichung 9) bei der Berechnung der Bildungswärmen die Aktivierungsenergie für die Rückreaktion $E_{r\,o}$ ein. Sie kann nur für einfache Bindungsbrüche vernachlässigt werden, bei Umlagerungsreaktionen erreicht sie Werte über deren Höhe a priori nichts ausgesagt werden kann. Größere $E_{r\,o}$-Werte müssen sich aber als Peakverbreiterung in den Spektren der metastabilen Ionen bemerkbar machen (61). Eine genauere Ermittlung von Bildungswärmen ist also nur möglich, wenn Term E in Gleichung (9) mit berücksichtigt wird. Der Anteil an freigesetzter kinetischer Energie T kann aus den Peakbreiten der metastabilen Spektren berechnet werden (70,72) und führt am Beispiel der $[M-CH_3]^+$-Ionen aus den DADI-Spektren des Homoadamantans und 1- und 2-Methyladamantans zu folgenden Werten:

Tab.3-7: "kinetic energy release" der $[M-CH_3]^+$-Ionen von 4, 2 und 3

Homoadamantan	1-Methyladamantan	2-Methyladamantan
0.03-0.042 eV	0.011 eV	0.022 eV
0.043 eV	0.017 eV	0.017 eV

Die untere Meßreihe wurde in Berlin erhalten.

Die experimentell ermittelten T-Werte für den "kinetic energy release" sind zu gering, als daß sie zusammen mit den apparativ bedingten Meßungenauigkeiten die Unterschiede von 0.7 eV - 0.9 eV in den Bildungswärmen der $[M-CH_3]^+$-Ionen aus Homoadamantan und 1-Methyladamantan erklären könnten. Die Annahme eines "kinetic shift", der wie gezeigt wurde, Werte bis 1,3 eV annehmen kann, würde die Diskrepanz der Bildungswärmen der beiden Ionen verständlich machen, zumal bei der Methyleliminierung aus Homoadamantan die Voraussetzungen für das Auftreten einer kinetischen Verschiebung gegeben sind (119). Für die Geschwindigkeitskonstante massenspektrometrischer Fragmentierungen gilt folgende vereinfachte Gleichung (61):

$$k_{(E)} = \nu \left(\frac{E - E_o}{E} \right)^{N-1}$$

wobei ν der Frequenzfaktor, E die Anregungsenergie und E_o die Aktivierungsenergie für die ablaufende Reaktion ist. Für die Umlagerung des Homoadamantan-Molekülions in das 1-Methyladamantan-Molekülion ist, wie für alle Umlagerungsreaktionen (125), ein kleiner Frequenzfaktor anzunehmen. Da die Aktivierungsenergie und der Frequenzfaktor festliegen, kann nur durch eine über E_o hinausgehende Anregungsenergie E erreicht werden, daß die Geschwindigkeitskonstante k so erhöht wird, daß eine Reaktion beobachtbar ist.
Genauere Aussagen, ob hier ein Fall von "kinetic shift" vorliegt, müßten möglich sein, wenn es gelingt, Auftrittspotentiale an den metastabilen $[M-CH_3]^+$-Ionen zu messen. Dann sollte sich die kinetische Verschiebung zurückdrängen lassen (120) und die über das Auftrittspotential berechnete Bildungswärme dem thermochemischen Minimum näherkommen. Obwohl in der Literatur mehrfach über solche Bestimmungen berichtet wurde (120,122,126), dürfte die Messung von

Auftrittspotentialen metastabiler Ionen wegen der sehr geringen Intensitäten dieser Ionen erhebliche Schwierigkeiten bereiten.
Mit den bisher vorliegenden Ergebnissen läßt sich für die Molekül- und $[M-CH_3]^+$-Fragmentionen von Homoadamantan und dem 1-Methyladamantan folgendes Energieschema aufstellen (Abbildung 3-11)

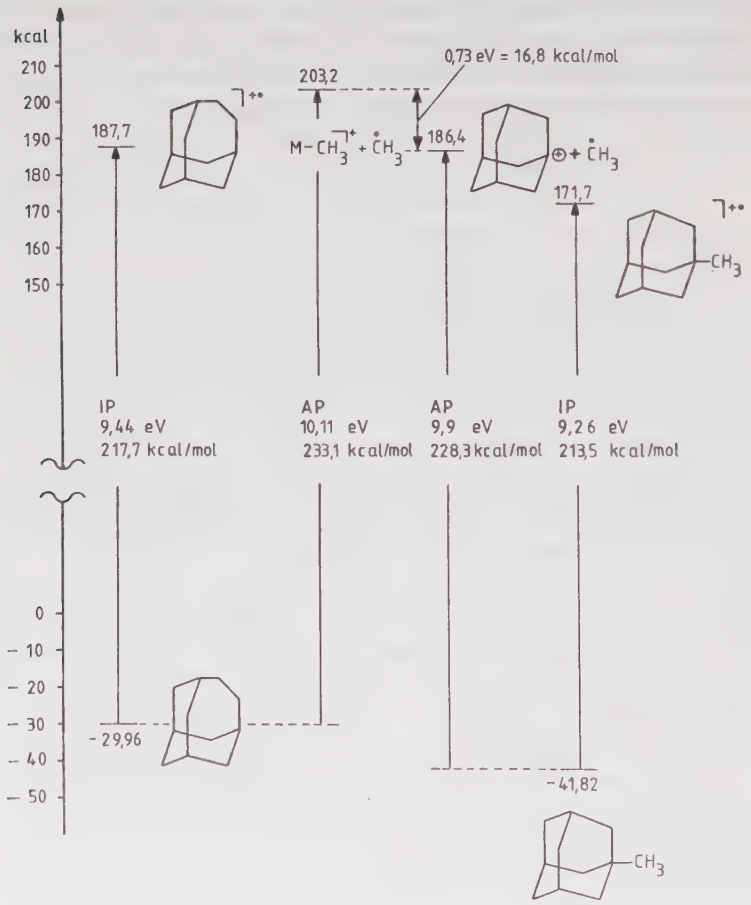


Abb.3-11: Energiediagramm

Die Bildungswärmen der Molekülionen des Homoadamantans 4 und des 1-Methyladamantans 2 sind entsprechend den berechneten Werten in das Energiediagramm (Abbildung 3-11) eingetragen. Für die Reaktion

$$M^{+\cdot} \longrightarrow [M\text{-}CH_3]^+ + CH_3^{\cdot}$$

sollten für Homoadamantan und 1-Methyladamantan dieselben Werte erhalten werden, da beide $[M\text{-}CH_3]^+$-Ionen eine 1-Adamantyl-Struktur besitzen. Experimentell wird jedoch ein Unterschied von 0.73 eV = 16.8 kcal/mol gefunden. Der höhere Wert beim $[M\text{-}CH_3]^+$-Ion aus Homoadamantan ist auf den in der vorstehenden Diskussion erläuterten "kinetic shift" zurückzuführen.

4. Gasphasenthermolysen der Homoadamantane

4.1 Umlagerung von $C_{11}H_{18}$-Kohlenwasserstoffen über Carbenium-Ionen

Homoadamantan ist einer der zahlreichen Vertreter aus der großen Familie tricyclischer $C_{11}H_{18}$-Kohlenwasserstoffe. Bei den Protonen- und Lewissäuren-katalysierten Isomerisierungen der energiereicheren $C_{11}H_{18}$-Spezies spielt es eine wichtige Rolle als Zwischenstufe auf dem Weg zu den thermodynamisch stabilsten Vertretern, dem 2-Methyladamantan und dem $C_{11}H_{18}$-Stabilomer, dem 1-Methyladamantan. Ein Stabilomer ist definiert als dasjenige Isomere, das die niedrigste freie Bildungswärme bei 25°C in der Gasphase besitzt (7,9,1o6,127,131). Die Umlagerungsreaktionen verlaufen über Carbeniumionen. Diese werden aus den Kohlenwasserstoffen mit starken Protonen- (9,127,128) oder Lewissäuren (7,8) durch Hydridabstraktion erzeugt. Auch durch säurekatalysierte Abspaltung von Wasser aus den entsprechenden Alkoholen kann die Bildung von Carbeniumionen erreicht werden (130). Die Ergebnisse der Carbeniumionen-Umlagerungen sind in hohem Maße von der Wahl des Katalysators und der Reaktionsdauer abhängig.
Unterbricht man die Isomerisierungsreaktionen bevor vollständiger Umsatz zu 1- und 2-Methyladamantan erfolgt ist, so lassen sich eine Reihe anderer tricyclischer Kohlenwasserstoffe nachweisen (7,8,9,127,128,129). Deren Strukturen wurden von mehreren Autoren untersucht und zum großen Teil mit Hilfe der GC-MS-Analyse und der Kernresonanz-Spektroskopie aufgeklärt (7,8,9,127,128,129). Von den 434 möglichen tricyclischen $C_{11}H_{18}$-Kohlenwasserstoffen haben Osawa und Schleyer (129) 69 Isomere ausgewählt, die sich durch eine besondere Bildungswahrscheinlichkeit auszeichnen. Sie enthalten keine Drei- oder Vierringe und keine Methylgruppen (würde man zusätzlich Methylgruppen zulassen, so stiege die Zahl der möglichen Isomeren auf 2889 an (129)). Von den 69 ausgewählten Isomeren berechneten Osawa und Schleyer die Bildungswärmen mit Kraftfeldrechnungen nach Engler und Allinger und stellten sie in folgendem Diagramm zusammen mit den verschiedenen Strukturen dar (129)(s.Abbildung 4-1).

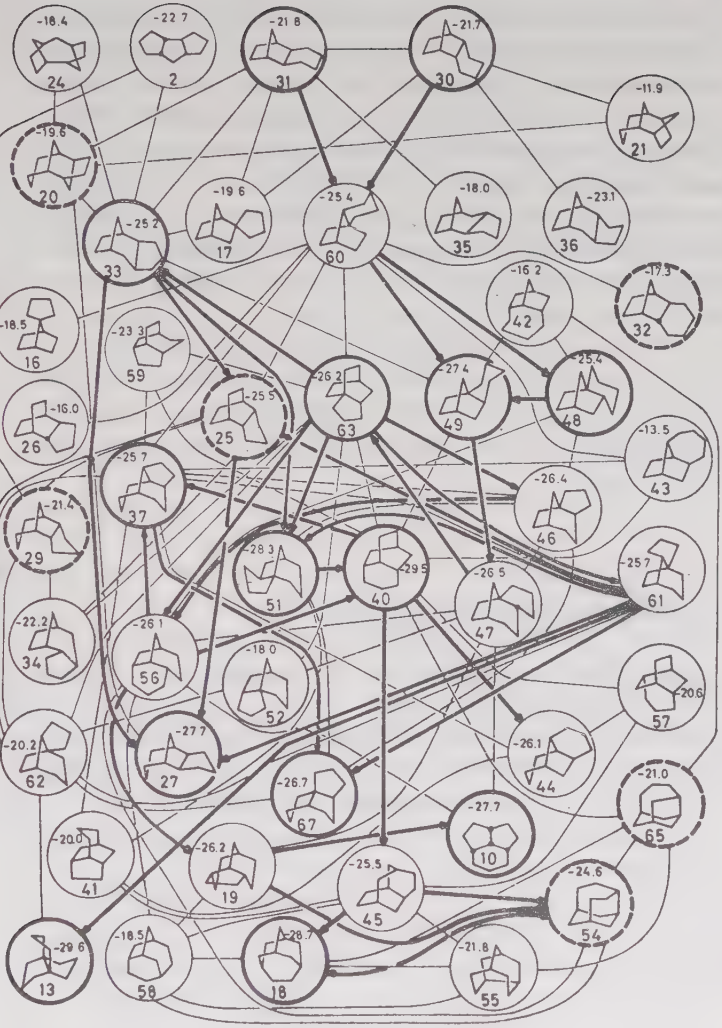


Abb.4-1: Ausgewählte $C_{11}H_{18}$-Kohlenwasserstoffe, Bildungswärmen und Umlagerungswege (129)

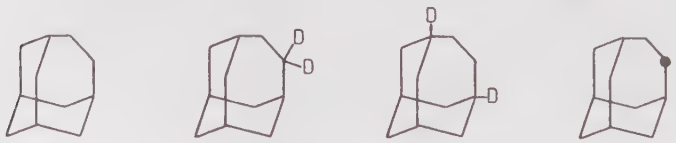
Die fetten Zahlen beziehen sich auf die Numerierung in (129), die negativen Zahlen sind berechnete ΔH_f°-Werte (kcal/mol, 25°C, Gas). Fett gezeichnete Kreise enthalten identifizierte Zwischenprodukte, in unterbrochenen Kreisen gezeichnete Strukturen konnten als Zwischenprodukte ausgeschlossen werden.

Anhand der Bildungswärmen werden mögliche Isomerisierungswege diskutiert, die zum Teil auch über das Homoadamantan führen. Bei genügender Reaktionszeit werden jedoch immer die thermodynamisch stabilsten Spezies, die Methyladamantane, erhalten (129). Die durch Aluminiumhalogenide oder starke Säuren katalysierten Umlagerungen werden alle in flüssiger Phase durchgeführt. Die Bildung und Lebensdauer der Carbeniumionen und damit ihre Fähigkeit, Umlagerungsreaktionen einzugehen, hängt stark vom Katalysator, dem verwendeten Lösungsmittel und den damit verbundenen Solvatationseffekten ab.
In dieser Arbeit soll nun geprüft werden, ob Homoadamantan außer durch Lewissäure-Katalyse auch rein thermisch zu Umlagerungsreaktionen neigt und ob möglicherweise eine Analogie zum Umlagerungsverhalten der Molekülionen des Homoadamantans besteht.

4.2 Thermolyse des Homoadamantans

4.2.1 Allgemeine Durchführung der Thermolysen

In diesem Kapitel wird über die Gasphasenthermolyse des Homoadamantans 4, der deuterierten Homoadamantane 5 und 6 sowie des ^{13}C-markierten Homoadamantans 23 berichtet.



4 5 6 23

Die Thermolysen wurden in dickwandigen Glasampullen durchgeführt, deren Oberflächen mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung desaktiviert wurden. Wie Vorversuche ergaben, erhält man bei Thermolysedauern von 40 Stunden einen für die

Analysen ausreichenden Umsatz. Die Einwaagen betrugen 10 mg bzw. 20 mg entsprechend 0,65 bzw. 1,30 · 10^{-4} Mol. Bei einem konstanten Ampullenvolumen von 37 ml erreichte der Druck während der Reaktion bei 400-410°C einen Wert von ca. 0,2 atm. Die eingesetzten Substanzmengen konnten nahezu quantitativ zurückgewonnen werden. Zersetzungserscheinungen in Form von Kohlenstoffabscheidungen, teerigen Nebenprodukten oder Ölen wurden ebensowenig beobachtet wie die Bildung gasförmiger Reaktionsprodukte. Die Produktgemische ließen sich mit niedrigsiedendem Petrolether herauslösen und direkt der GC-MS-Analyse zuführen.

4.2.2 Thermolyse des Homoadamantans

Die ersten Thermolysen des Homoadamantans wurden in einem beheizten Quarzrohr vorgenommen, durch welches das Homoadamantan bei 2-4 · 10^{-2} mbar sublimiert wurde. Aber sowohl bei Temperaturen von 1050°C als auch bei 1500°C wurde am Ende der beheizten Zone ausschließlich das unveränderte Homoadamantan aufgefangen. Bei den niederen Drucken in der Vakuumapparatur und den sehr kurzen Kontaktzeiten an der Quarzoberfläche finden offensichtlich keine Umsetzungen statt.
Dagegen trat bei Thermolyseversuchen in abgeschmolzenen Glasampullen bei wesentlich niedrigeren Temperaturen (400-410°C) eine Reaktion ein, die zu den durch GC-MS-Analyse identifizierten Produkten 1-Methyladamantan und 2-Methyladamantan führt. Über die Produktverteilung und die Thermolysedaten gibt die Tabelle 4-1 Auskunft. Da eine gegenseitige Umwandlung der Methyladamantane über Homoadamantan nicht von vorneherein ausgeschlossen werden konnte, waren Kontrollversuche unter identischen Bedingungen notwendig, die über das Verhalten der reinen Methyladamantane während der Thermolyse Aufschluß geben sollten. Es zeigte sich jedoch (s. Tabelle 4-1), daß gegenseitige Umlagerungen der

Methyladamantane ineinander unter den angewandten Thermolysebedingungen ausgeschlossen werden können. Bei der Thermolyse des Homoadamantans erfolgt die Bildung beider Methyladamantane also direkt aus Homoadamantan.
In Tabelle 4-1 sind die Reaktionsbedingungen und die Verteilung der Produkte der Thermolysen zusammengestellt.

Tab.4-1: Thermolyse des Homoadamantans und der Methyladamantane bei 400°C
Einwaagen jeweils 20 mg, Ampullenvolumen 37 ml

Ausgangsverbindung	Reaktionsdauer [h]	Produktverteilung 1-Methyladamantan	2-Methyladamantan	Homoadamantan
Homoadamantan	10	12.8 %	4.5 %	81.2 %
Homoadamantan	20	21.2 %	8.7 %	67.9 %
Homoadamantan	40	28.7 %	11.6 %	56.8 %
1-Methyladamantan	20	100 %	--	--
2-Methyladamantan	20	--	100 %	--
Homoadamantan + 3 mg (AIBN)	40	63.4 %	19.5 %	17.1 %

Im Produktgemisch der Homoadamantan-Thermolyse ist in geringem Ausmaß (ca. 2.5 %) eine Komponente vorhanden, die nach der GC-MS-Analyse wie das Homoadamantan eine Molmasse von m/z=150 besitzt. Das Massenspektrum der unbekannten Verbindung unterscheidet sich jedoch in charakteristischer Weise von denen der Methyladamantane und des Homoadamantans (s. Abbildung 4-2). Bei den Methyladamantanen 2 und 3 führt jeweils die Methyleliminierung zum intensivsten Ion bei m/z = 135.

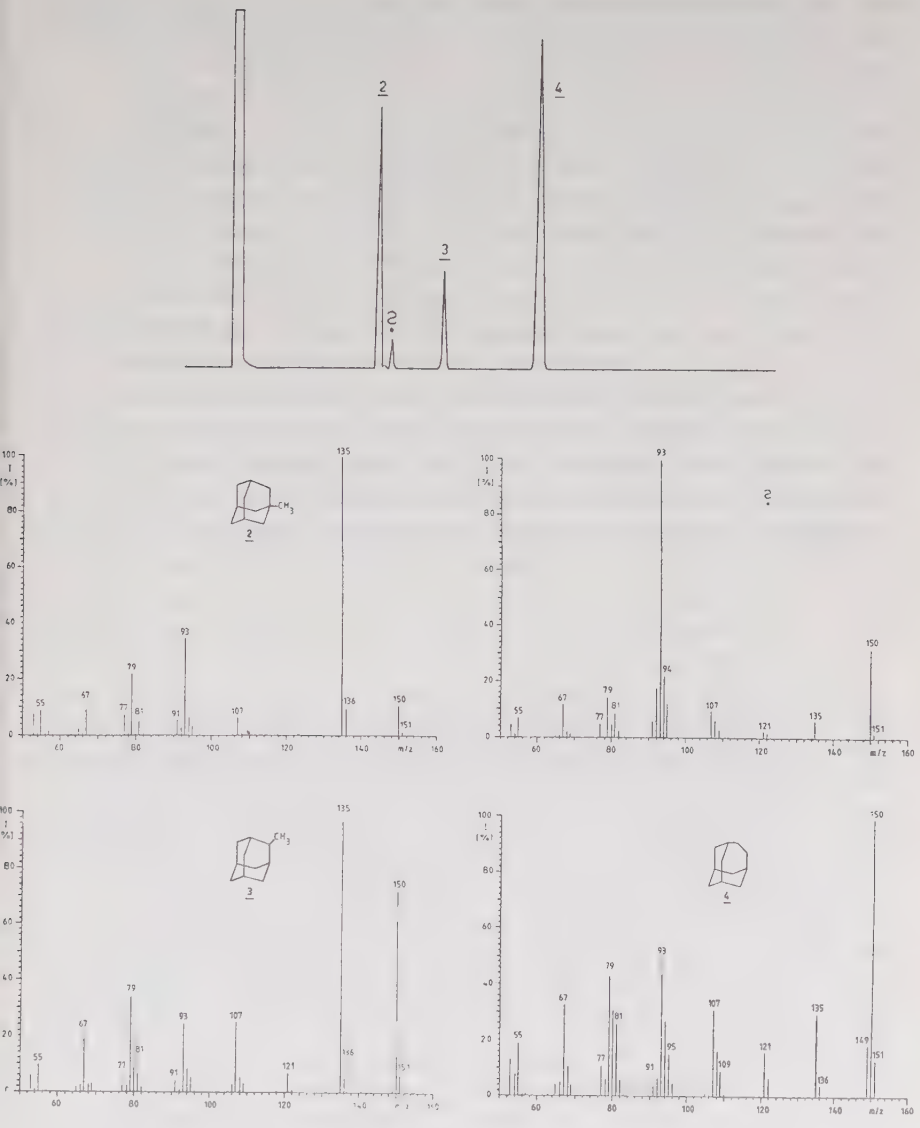


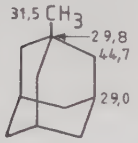
Abb.4-2: Thermolyse des Homoadamantans, Gaschromatogramm und Massenspektren

Der Basispeak im Spektrum des Homoadamantans 4 ist das Molekülion selbst, jedoch zeigt auch hier ein intensives Ion bei m/z 135 die Abspaltung einer Methylgruppe an. Im Spektrum der unbekannten Verbindung spielt die Methyleliminierung nur eine untergeordnete Rolle, während der Verlust von C_4H_9 zum intensivsten Fragmention des Spektrums bei m/z 93 ($[M-57]^+$) führt. Der Vergleich der Massenspektren mit denen von Umlagerungsprodukten, die aus anderen $C_{11}H_{18}$-Kohlenwasserstoffen entstehen (7,8,9,127,128,129), ließ bislang noch keine Identifizierung der unbekannten Verbindung zu. Die Retentionszeit auf der unpolaren Kapillarsäule ist der des 1-Methyladamantans sehr ähnlich. Die Verbindung wird auf der Kapillarsäule gerade noch abgetrennt und nach dem 1-Methyladamantan eluiert. Die Bemühungen zur Isolierung dieser Substanz scheiterten an der sehr viel geringeren Trennleistung einer präparativen Säule und dem geringen Anteil dieser Komponente im Reaktionsgemisch.

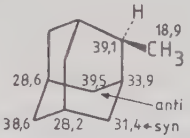
4.2.3 Zum Mechanismus der Umlagerung

Die Ausbildung einer Methylgruppe aus dem Homoadamantangerüst erfordert den Bruch von mindestens einer C-C-Bindung. Das Adamantanskelett enthält nur sechsgliedrige Kohlenstoffringe. Im Homoadamantan jedoch ist durch die Ethanobrücke ein Siebenring ausgebildet. Die höhere Spannung des 7-Ringes im Vergleich zum 6-Ring legt die Annahme nahe, daß eines der C-Atome des Siebenringes, und da bevorzugt eines der Zweierbrücken-Atome, unter Ringverengung zur Bildung der Methylgruppe herangezogen wird. Deshalb wurde ein C-Atom der Ethanobrücke durch ^{13}C ersetzt und das so markierte Homoadamantan 23 thermolysiert. Im ^{13}C-NMR-Spektrum einer ^{13}C-markierten Verbindung tritt das Signal des markierten Kohlenstoffs so deutlich hervor, daß dadurch die Position der Markierung im Molekül eindeutig bestimmt werden kann (26). Dies erfordert natürlich, daß die Zuordnung der Signale des ^{13}C-Spektrums zu den Kohlenstoffen in der unmarkierten Verbindung bekannt ist. Die ^{13}C-Signale der nicht markierten

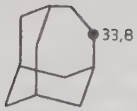
Methyladamantane 2 und 3 können wie folgt zugeordnet werden (132,133,134,135,136):



2

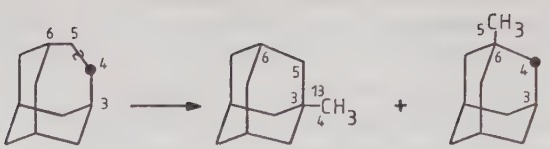


3



23

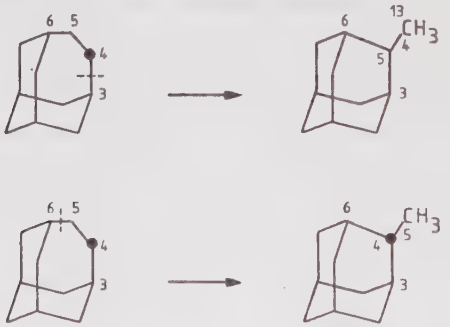
Im ^{13}C-Spektrum des Reaktionsgemisches findet man fünf intensive Signale. Der höchste Peak des Spektrums bei 33.8 ppm gehört zum markierten Kohlenstoff 4 des zurückgewonnenen Homoadamantans 23. Da keine weiteren Signale von 23 gefunden werden, ist der Beweis erbracht, daß im Homoadamantan selbst keine thermische Verteilung der ^{13}C-Markierung erfolgt. Die Signale bei 44.7 ppm und 31.5 ppm gehören zum 1-Methyladamantan. Während das Verhältnis der Signalintensität der drei identischen, zum substituierten Brückenkopf benachbarten Methylengruppen (44.7 ppm) zum Methyl-Kohlenstoff (31.5 ppm) im unmarkierten 1-Methyladamantan 3 : 1 beträgt, hat es in der markierten Verbindung einen Wert von 1 : 1. Dies bedeutet, daß das markierte C-Atom 4 des Homoadamantans 23 in gleichem Ausmaß an der Ausbildung der Methylgruppe und einer Methylengruppe beteiligt ist. Die gleichen Intensitäten der Signale des markierten 2-Methyladamantans bei 38.9 ppm (Ringkohlenstoff) und 18.9 (Methyl-Kohlenstoff) zeigen ebenfalls, daß auch bei der Umlagerung zum 2-Methyladamantan die C-Atome 4 und 5 von 23 in statistischer Verteilung zur Bildung der Methylgruppe herangezogen werden. Daraus folgt eindeutig, daß zur Bildung von 1-Methyladamantan die Bindung C 4 - C 5 gelöst wird und eine neue Bindung entweder zwischen C 5 - C 3 (unter Bildung einer ^{13}C-Methylgruppe) oder zwischen C 4 - C 6 (unter Bildung einer unmarkierten Methylgruppe) ausgebildet wird.



*)

*) Die Numerierung der C-Atome in den Methyladamantanen entspricht nicht der Zählweise im Adamantangerüst, sondern soll die Herkunft der C-Atome aus dem Homoadamantan anzeigen.

Für die Bildung des 2-Methyladamantans ist der Bruch der Bindungen C 3 - C 4 oder C 5 - C 6 erforderlich. Löst sich die Bindung C 3 - C 4 und erfolgt die Neuknüpfung einer Bindung zwischen C 3 und C 5, so entsteht die markierte Methylgruppe. Der Bindungsbruch C 5 - C 6 und die Neubildung einer Bindung C 4 - C 6 hat die Ausbildung der unmarkierten Methylgruppe zur Folge.



*)

*) Die Numerierung der C-Atome in den Methyladamantanen entspricht nicht der Zählweise im Adamantangerüst, sondern soll die Herkunft der C-Atome aus dem Homoadamantan anzeigen.

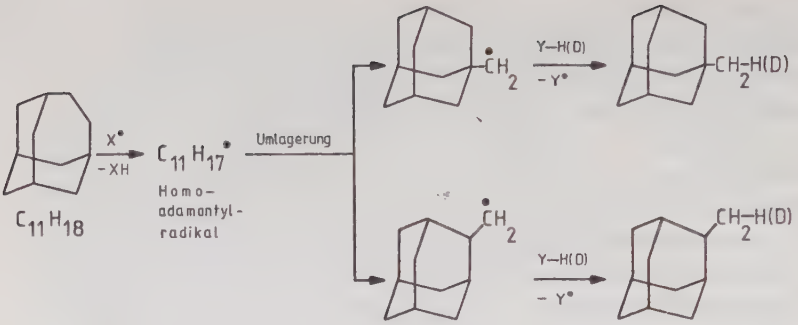
Mit dem ^{13}C-Markierungsexperiment steht fest, welche Bindungen im Zuge der Umlagerung gebrochen und neu geknüpft werden. Damit ist noch nichts über den eigentlichen Reaktionsweg, die Natur möglicher Zwischenstufen usw. ausgesagt.

Mehrere Befunde sprechen dafür, daß die Umlagerungsreaktion radikalisch initiiert wird. Fügt man dem Homoadamantan vor der Thermolyse einen Radikalstarter wie zum Beispiel Azobisisobutyronitril (AIBN) zu, so wird unter sonst gleichen Bedingungen (Temperatur, Reaktionsdauer) wesentlich mehr Homoadamantan umgelagert. Das Verhältnis von Umlagerungsprodukten zu nicht umgesetztem Homoadamantan verschiebt sich von ca. 40 : 60 (ohne Radikalstarter) auf ca. 80 : 20 (mit Radikalstarter) (Tabelle 4-1). Die radikalische Initiierung der Umlagerung bedeutet, daß primär ein Radikal*) mit dem Homoadamantan unter Ausbildung einer umlagerungsfähigen Spezies reagieren muß. Damit wird auch verständlich, warum bei der Vakuumthermolyse, auch bei sehr hohen Temperaturen, kein Umsatz beobachtet werden konnte.

Dies geht darauf zurück, daß bei niedrigen Drucken und geringen Kontaktzeiten weder im Gasraum noch an der Wand bimolekulare Schritte stattfinden können.

Da es sich beim Homoadamantan um einen gesättigten Kohlenwasserstoff handelt und Additionen damit ausscheiden, erscheint für die Reaktion zwischen Substrat und Starterradikal ein Abstraktionsprozeß als wahrscheinlich. An die Bildung eines Homoadamantyl-Radikals schließen sich dann die eigentlichen Umlagerungsschritte an. Zum Abschluß der Gesamtreaktion abstrahieren die umgelagerten Radikale wieder ein Wasserstoffatom unter Ausbildung der Reaktionsprodukte. Damit stimmt überein, daß bei Vorbehandlung der Ampullen mit D_2O oder d_8-Toluol beachtliche Einbauraten an Deuterium in die umgelagerten Kohlenwasserstoffe erzielt werden.

*)Entsteht das Starterradikal nicht aus einem zugesetzten Radikalstarter, so kann es sich z.B. durch thermische Bindungsspaltung an der Glasoberfläche ausbilden.



In Tabelle 4-2 sind die Ergebnisse der Deuteriumeinbauversuche zusammengestellt.

Tab.4-2: Deuteriumeinbauversuche bei der Thermolyse von Homoadamantan
Einwaagen 10 mg, Dauer 40 h, Temp. 410°C

Deuteriumquelle	Produktverteilung und D-Einbauraten	
d_8-Toluol	19.5 % 1-Methyladamantan	21 % D_1
	10.8 % 2-Methyladamantan	25 % D_1
D_2O	21.6 % 1-Methyladamantan	20 % D_1
	12.0 % 2-Methyladamantan	37 % D_1

Nachdem geklärt ist, welche Bindungen im Homoadamantan-Radikal zur Ausbildung der Methyladamantane gelöst und neu geknüpft werden und feststeht, daß die Reaktion durch eine Wasserstoff-Abstraktion eingeleitet und eine Wasserstoff-Anlagerung abgeschlossen wird, soll nun untersucht werden, wie die Umlagerung im Detail ablaufen könnte.
Bei der radikalisch induzierten Umlagerung müßte sich ein Rest Z mit einem Elektron von einem Kohlenstoffatom lösen und zu einem benachbarten Radikalzentrum wandern. Dabei wird eine neue Bindung geknüpft und ein neues Radikal ausgebildet.

Diese ganz allgemeine Formulierung der Reaktion erinnert an die Wagner-Meerwein Umlagerung (137,138,139), bei der in Carbeniumionen Wanderungen*) von Alkyl- oder Arylresten stattfinden.

Die Carbeniumionen-Umlagerungen laufen verhältnismäßig leicht ab. Der Grund dafür wird in der Bildung eines elektronisch günstigen Übergangszustandes gesehen, in dem die beiden Elektronen des wandernden Restes ein leeres p-Orbital mitbesetzen können.

Durch die Beteiligung von σ, n oder π-Elektronen wird ein quasi π-Elektronensystem gebildet, in dem die positive Ladung besonders gut verteilt werden kann.
Es fehlte nicht an Versuchen, einen Wagner-Meerwein-analogen Reaktionsmechanismus auf radikalische Umlagerungen zu übertragen und radikalisch initiierte Wanderungen von Alkylgruppen nachzuweisen. Jedoch blieben die Versuche zum

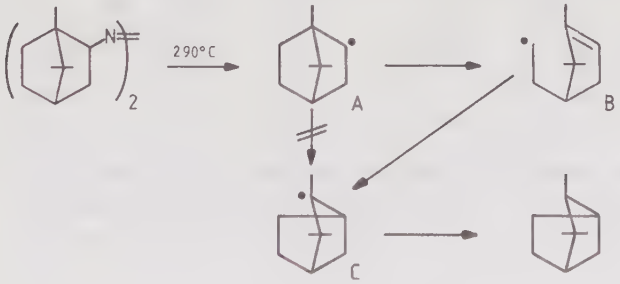
*)Dabei müssen nicht zwangsläufig immer neue Verbindungen entstehen, es werden auch degenerierte Umlagerungen beobachtet: R.L.Leone und P.v.R. Schleyer, Angew.Chem. 82, 889(1970).

Nachweis von Alkylwanderungen in Radikalen sowohl in Lösung (140,141) als auch in der Gasphase (142,143) bislang ohne Erfolg. Dies ist nicht verwunderlich, denn schon theoretische Betrachtungen lassen eine Alkylgruppenwanderung in Radikalen als wenig wahrscheinlich erscheinen (144).

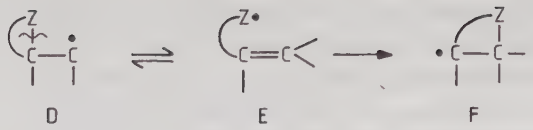
LCAO-Molekülorbitalberechnungen (145,146) ergeben für die Wanderung des Restes Z nur für die kationische Umlagerung (* = ⊕) günstige energetische Werte. So ist z.B. für die Wanderung eines Alkylrestes (Z = Alkyl) E = -0,40ß, für radikalische Wanderung (* = ⊙) E = +0.41ß und für anionische (* = ⊖) Umlagerung E = +1.22ß (144). E soll den Energieunterschied (145) in Einheiten von ß zwischen dem Zustand der nicht umgelagerten Spezies und dem Zustand andeuten, in dem der Rest Z halb gewandert, also von beiden C-Atomen gleich weit entfernt ist (angenommener Übergangszustand (144)). In der HMO-Rechnung dient das Resonanzintegral $ß_{ij}$ als Energiemaßstab für den energetischen Beitrag eines π-Elektrons zur π-Bindung zwischen zwei Atomen i und j. Das Resonanzintegral wird in der Regel als empirischer Parameter eingeführt (147,148). Die Umlagerung läuft um so schneller ab, je negativer der Betrag von E ist. Wie man den oben angeführten Energiewerten entnehmen kann, ist nur die anionotrope Wanderung energetisch begünstigt. Die positiven Werte für radikalische und kationotrope Umlagerung lassen keine Reaktionen erwarten. So kann sich bei der Bildung des Übergangszustandes kein pseudo-π-Elektronensystem (149) ausbilden, da im Gegensatz zur Umlagerung in Carbeniumionen kein freies (leeres) Orbital zur Verfügung steht und der Übergangszustand somit nur unter Beteiligung antibindender Orbitale erreicht werden könnte (149,150,151,152).

Dies führt jedoch dazu, daß der Alkylrest nicht fest am Molekül bleibt und somit das Zielatom nicht erreichen kann.
Will man trotz ungünstiger energetischer Verhältnisse eine Umlagerung erzwingen, so muß man dafür sorgen, daß sich der wandernde Rest nicht vollständig vom Molekül entfernen kann. Dies wird dadurch erreicht, daß man das eine Ende des Restes mittels einer Kohlenstoffkette an das Molekül "fesselt", d.h. der wandernde Rest bleibt über ein Ringsystem einseitig mit dem Molekül verbunden.

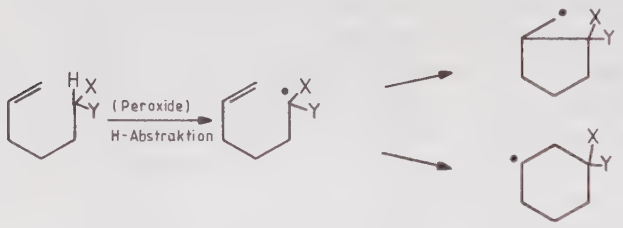
In diesbezüglich ausgewählten Molekülen konnten auch in Radikalen Umlagerungen beobachtet werden. Als Beispiel können die Untersuchungen von Berson genannt werden (149, 153), der die "Wagner-Meerwein"-analoge Umlagerung am 2-Bornyl-Radikal A einer mechanistischen Prüfung unterzog.



In einer umfangreichen Arbeit konnte er jedoch nachweisen, daß auch hier kein direkter Alkyl-shift stattfindet (A ⇸ C), sondern daß sich der Reaktionsmechanismus aus einem Eliminierungsschritt (A → B) und einem Readditionsschritt (B → C) zusammensetzt (144,149,153).

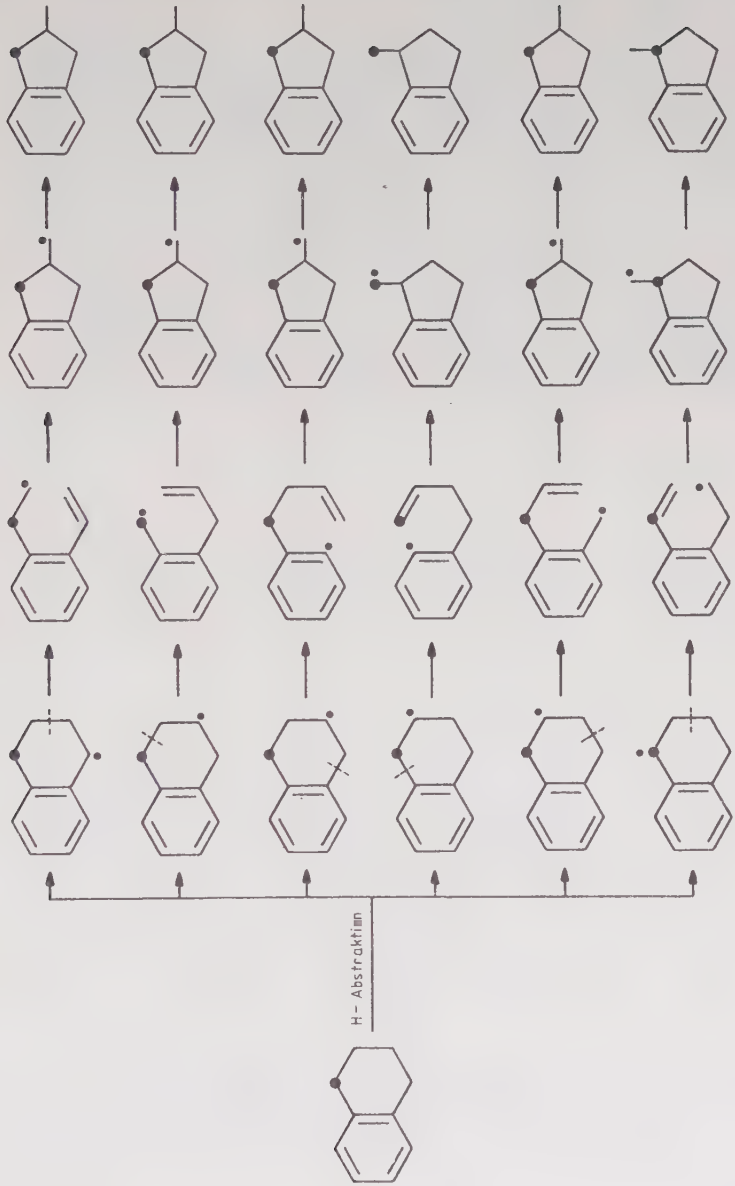


Nach der Radikalbildung (D) erfolgt die Eliminierung unter Ausbildung einer Doppelbindung (E). Erst dann greift das radikalische Zentrum Z• die Doppelbindung unter Recyclisierung an, wobei die Reaktion je nach Angriffsrichtung zum Ausgangsprodukt (D) oder zum Umlagerungsprodukt (F) führen kann.
Die im Recyclisierungsschritt formulierte intramolekulare Radikaladdition an eine Doppelbindung ist durch unabhängige Untersuchungen zum Beispiel an 5-Hexenylradikalen belegt (150,154,155).



Der Eliminierungs-Recyclisierungs-Mechanismus wurde von Collins und Mitarb. (156) herangezogen, um die Bildung von 1- und 2-Methylindan bei der Tetralin-Pyrolyse zu erklären (Schema 4-1). Im ersten Schritt wird die Abstraktion von H• aus dem hydrierten Sechsring postuliert. Anschließend findet im Sinne der Eliminierungs-Recyclisierungs-Sequenz die Ringverengung statt. Damit in Übereinstimmung steht die Markierungsverteilung, die bei der Thermolyse von [1-^{13}C]-Tetralin gefunden wird (s.Schema 4-1).

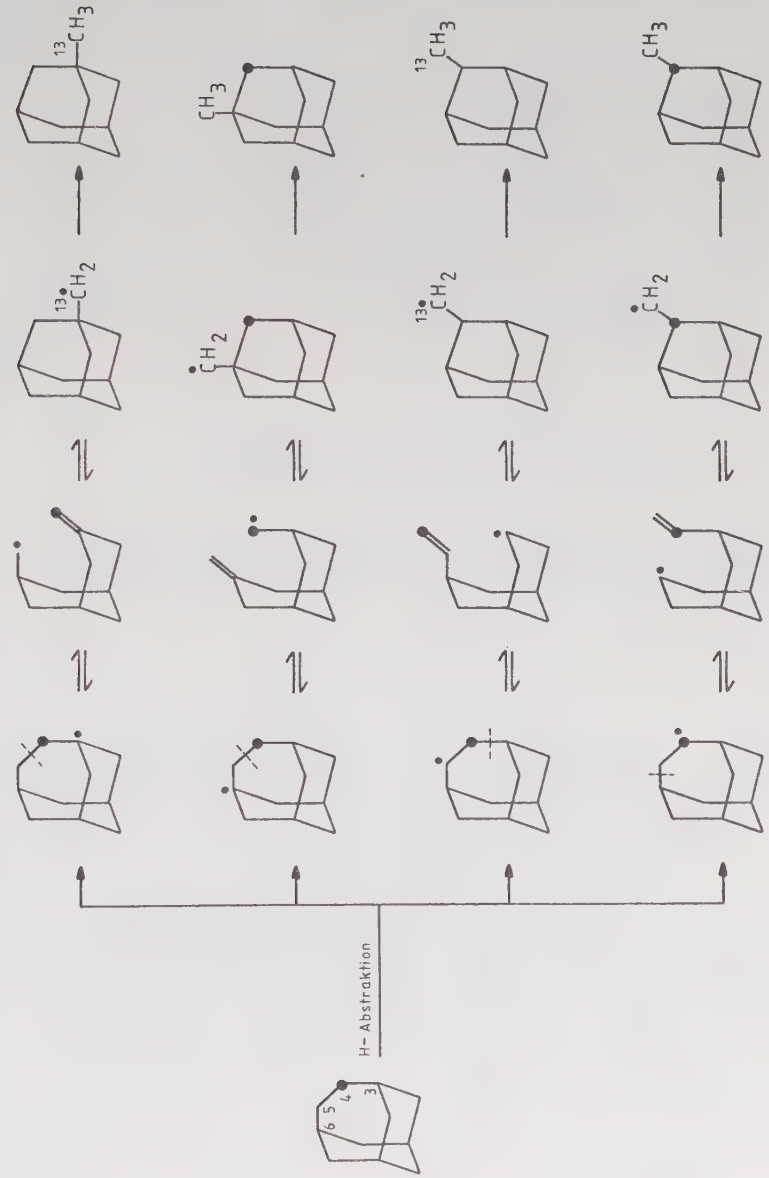
Schema 4-1 Pyrolyse von [1-^{13}C]-Tetralin (156)



Mit einem analogen Mechanismus kann auch die schon vorgestellte Thermolyse von [4-^{13}C]-Homoadamantan interpretiert werden (s.Schema 4-2)*).
Nach diesem Mechanismus wird die Bildung von 1-Methyladamantan mit der Abstraktion eines Brückenkopfwasserstoffes an C 3/6 und die Bildung von 2-Methyladamantan mit der Abstraktion eines Wasserstoffes an C 4/5 eingeleitet. Würden diese Prozesse mit rein statistischer Häufigkeit verlaufen, so sollte 1-Methyl- und 2-Methyladamantan aufgrund der Anzahl jeweils identischer H-Atome im Verhältnis 1 : 2 entstehen. Das experimentelle Verhältnis bei 400°C (Tabelle 4-1) beträgt ca. 2.5 : 1. Daraus läßt sich ableiten, daß die Abstraktion am Brückenkopf im Vergleich zu derjenigen in der Ethanobrücke um etwa den Faktor 5 begünstigt ist.

*)Mein Dank gilt R.W.Alder, School of Chemistry, University of Bristol, der in einer Diskussion mit K.-P. Zeller im Frühjahr 1981 erstmals auf diese Möglichkeit hingewiesen hat.

Schema 4-2 Thermolyse von [4-^{13}C]-Homoadamantan



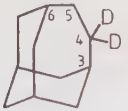
Für die Abstraktion von Wasserstoff durch Radikale gemäß der Gleichung

$$X^{\bullet} + H\text{-}R \longrightarrow X\text{-}H + R^{\bullet}$$

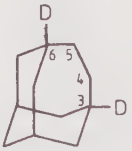
findet man am Beispiel der Methylradikale ($X^{\bullet} = CH_3^{\bullet}$) relative Reaktivitäten (bezogen auf primäre Wasserstoffe = 1) gegenüber sekundären (s) und tertiären (t) Wasserstoffatomen von 4(s) : 46 (t) in flüssiger Phase (150) bzw. 7(s) : 50(t) (150) und 10(s) : 64(t) (151) in der Gasphase. Im folgenden soll geprüft werden, ob dieser Mechanismus auch die thermische Umlagerung deuterierter Homoadamantane beschreiben kann.

4.3 Thermolysen deuterierter Homoadamantane

Die Thermolysen der deuterierten Homoadamantane 5 und 6 sollen weiteren Aufschluß über den Reaktionsmechanismus der thermischen Umlagerung des Homoadamantans erlauben.



5



6

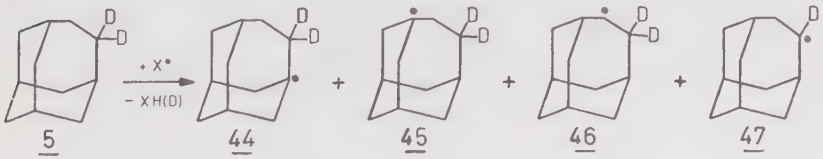
Die Produktverteilung und die gaschromatographisch-massenspektrometrisch ermittelten Deuterierungsgrade nach der Thermolyse sind in Tabelle 4-3 zusammengestellt.

Tab.4-3: Thermolysen der deuterierten Homoadamantane 5 und 6 bei 410°C und 40 h Reaktionsdauer

Ausgangsprodukt Markierungsgrad	Menge [mg]	Produktverteilung und Markierungsgrade
[4,4-D_2]-Homo-adamantan 5	10	14.9 % 1-Methyladamantan
		4 % D_3 89.6% D_2 4.5%D_1 1.9% D_o
98.1% D_2 1.9% D_1		11.6 % 2-Methyladamantan
		2.7% D_3 75.3% D_2 20.8% D_1 1.2% D_o
		73.5 % Homoadamantan
		0.2% D_3 96.1% D_2 3.1% D_1 0.6% D_o
[3,6-D_2]-Homo-adamantan 6	20	22.3 % 1-Methyladamantan
		3.6% D_3 14.4% D_2 75.6% D_1 6.4% D_o
93.6% D_2 6.4% D_1		12.2 % 2-Methyladamantan
		10.3% D_3 72.4% D_2 17.3% D_1 - D_o
		65.5 % Homoadamantan
		4.6% D_3 85.4% D_2 6.8% D_1 3.2% D_o

4.3.1 Thermolyse des [4,4-D_2]-Homoadamantans

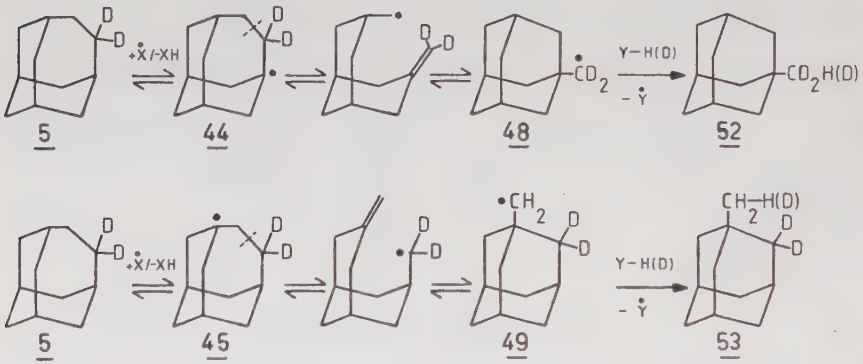
Das [4,4-D_2]-Homoadamantan 5 wurde nach dem in Kapitel 2.1.3 beschriebenen Verfahren mit einem Deuteriumgehalt von 98.1 % D_2 erhalten und unter den üblichen Bedingungen der Thermolyse unterzogen. Zur Initiierung der Umlagerungsreaktion ist die Bildung folgender 3- bzw. 6-Homoadamantyl- und 4- bzw. 5-Homoadamantylradikale möglich:



5 44 45 46 47

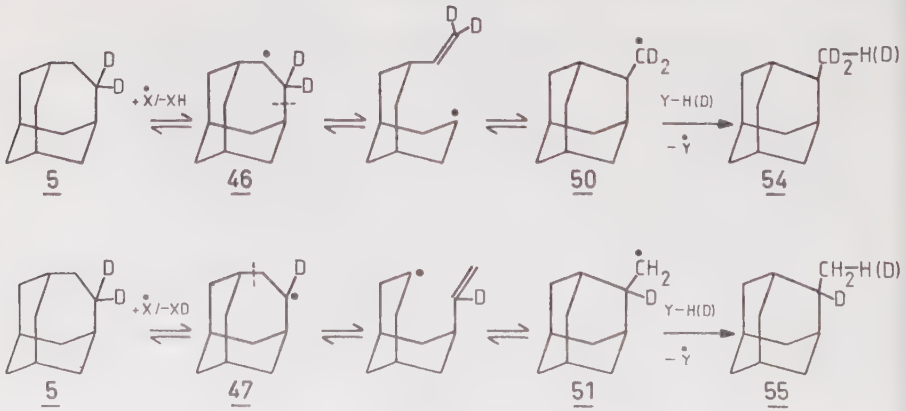
Zu beachten ist, daß für die Radikale 46 und 47 statistisch gesehen eine doppelt so große Bildungswahrscheinlichkeit wie für 44 und 45 besteht. Die Brückenkopfradikale 44 und 45, deren Umlagerung zum 1-Methyladamantan führt, können nach folgender Sequenz reagieren:

Schema 4-3

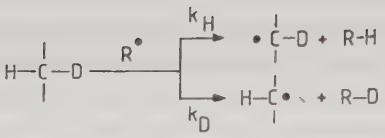


Die Entstehung des 2-Methyladamantans aus 46 und 47 läßt sich wie folgt formulieren:

Schema 4-4



Wie die Reaktionsschemata 4-3 und 4-4 erkennen lassen, entstehen in beiden Umlagerungsreaktionen sowohl unmarkierte als auch zweifach deuterierte Methylgruppen. In den 1-Methyladamantanen 52 und 53 (Schema 4-3) sollte der ursprüngliche Markierungsgrad des Homoadamantans wiedergefunden werden, da zur Radikalbildung nur Wasserstoff abstrahiert wird. Von den vier Möglichkeiten der Radikalbildung, die zum 2-Methyladamantan führen (Schema 4-4), werden zwei durch Abstraktion von Wasserstoff und zwei, im Prinzip gleichberechtigt, durch Abstraktion von Deuterium verwirklicht, wenn die Reaktion streng nach diesem Schema verläuft. Als Ergebnis müßte man ein 1 : 1 Gemisch aus mono- (55) und dideuteriertem (54) 2-Methyladamantan erhalten. Das experimentelle Verhältnis weicht jedoch, wie Tabelle 4-3 zeigt, erheblich von der erwarteten 1 : 1 Verteilung ab. Nach der Analyse entstehen zu 75.3 % zweifach deuteriertes 2-Methyladamantan und nur 20.8 % der einfach markierten Komponente. Dieses zunächst unerwartete Ergebnis wird verständlich, wenn man bedenkt, daß für die Bildung von 54 Wasserstoff, für die Bildung von 55 jedoch Deuterium abstrahiert werden muß. Wenn im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt einer Reaktion eine Wasserstoff- oder Deuteriumbindung gelöst wird, so ist die Geschwindigkeitskonstante für den Bruch der Wasserstoffbindung k_H allgemein größer als für die Spaltung der Deuteriumbindung k_D (157), d.h. $k_H > k_D$. Der primäre kinetische Isotopeneffekt, der bei der radikalischen Abstraktion von Wasserstoff und Deuterium (157,158,159,160) beobachtet wird, variiert je nach angreifendem Radikal und Substrat in weiten Grenzen. Tabelle 4-4 gibt einen kleinen Überblick über die experimentell ermittelten Isotopeneffekte in Abhängigkeit von Radikal und Substrat.



Tab.4-4: Isotopeneffekte bei der radikalischen Abstraktion von Wasserstoff und Deuterium

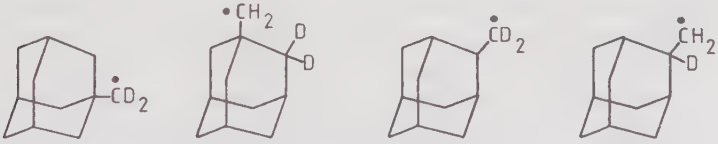
Radikal R•	Substrat	k_H/k_D (Temp.)	Ref.
CH_3	Toluol	7.9	161
Cl	Toluol	2.2(40°), 1.3(77°)	162,163
Cl	Cyclohexan	1.4(80°)	158,165
Br	Toluol	6.8(40°), 4.9(77°)	162,164
Br	Cyclohexan	2.4	158,165
Cl	Ethylbenzol	1.4(80°)	158,165
Br	Ethylbenzol	2.4(80°)	158,165
$(CH_3)_3CO$	Ethylbenzol	4.1(120°)	158,165
CH_3COO	Ethylbenzol	6.5(120°)	158,165

Kohlenstoff-Wasserstoff- und Kohlenstoff-Deuterium-Bindungen unterscheiden sich in ihrer Nullpunktsenergie um ca. 1.5 kcal/mol (161). Für eine bestimmte Reaktion ist die Aktivierungsenergie eines C-H Moleküls geringer, da es gegenüber dem C-D Molekül von einer höheren Energie aus in die Reaktion eintritt. Deshalb erwartet man a priori, daß k_H größer ist als k_D (150). Neben der Nullpunktsenergie spielt auch der Energieunterschied zwischen den Ausgangsprodukten und den Übergangszuständen eine wichtige Rolle. Je symmetrischer ein Übergangszustand zwischen Edukt und Produkt liegt, desto größer sollte der Isotopeneffekt sein (150,161). Unsymmetrische Übergangszustände, wie sie bei Reaktionen mit reaktiven Radikalen (Cl•) und exothermer Wärmetönung postuliert werden, führen zu einer Erniedrigung des Isotopeneffektes (160,161). In Tabelle 4-4 ist

dies am Beispiel der Chlor- bzw. Brom-Radikale gezeigt. Die $k_H : k_D$ Werte für das reaktive, wenig selektive Chlor-Radikal sind allgemein niedriger als für das weniger reaktive Brom-Radikal, dessen Reaktionen über einen symmetrischeren Übergangszustand und unter geringerer Wärmetönung verlaufen.

Die bevorzugte Bildung von 54 gegenüber 55 kann mit einer leichteren Abstraktion von Wasserstoff im Vergleich zu Deuterium aus der Zweierbrücke in 5 erklärt werden. Aus dem Ausbeuteverhältnis [54] zu [55] = 75.3/20.8 folgt ein Isotopeneffekt von $k_H : k_D = 3.6$, der sich gut in die Auswahl (Tabelle 4-4) schon bekannter Isotopeneffekte für radikalische H-Abstraktion einfügt.

Die Bildung des 1-Methyladamantans aus 5 sollte unter Erhalt des Deuterierungsgrades verlaufen. Wie Tabelle 4-3 jedoch zeigt, sind sowohl im 1-Methyl- als auch im 2-Methyladamantan und im nicht umgesetzten Homoadamantan in geringem Maße trideuterierte Komponenten vorhanden. Die Bildung dieser Spezies läßt sich durch folgende Überlegung erklären. Die nach der Recyclisierung gebildeten primären Radikale 48 - 51



48 49 50 51

abstrahieren zwar zur Fortsetzung der Reaktion im wesentlichen Wasserstoffatome, da diese in 5 in viel größerer Zahl zur Verfügung*) stehen als Deuteriumatome, jedoch

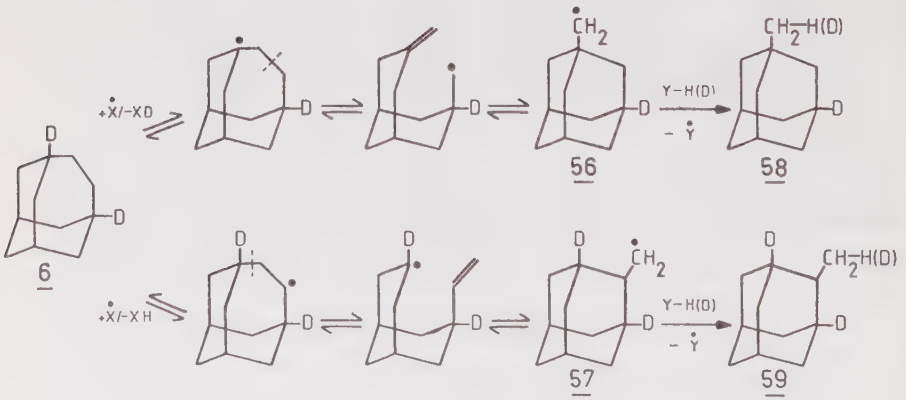
*)Hinzu kommt noch die Möglichkeit, daß H-Atome aus der Oberfläche der Ampulle abstrahiert werden können, vgl. hierzu die Ergebnisse bei Vorbehandlung des Glases mit deuterierten Verbindungen (s. Tabelle 4-2).

besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß diese Radikale zur Termination in geringem Umfang auch Deuterium abstrahieren. Dies führt zu trideuterierten Produkten und wurde in den Reaktionsschemata 4-3 und 4-4 durch die in Klammern stehenden Isotopenverteilungen zum Ausdruck gebracht. Die Hinweise auf das Vorhandensein trideuterierter Verbindungen erhält man aus den Massenspektren der Umlagerungsprodukte. Die Ergebnisse der gaschromatographisch-massenspektrometrischen Analysen wurden schon in Tabelle 4-3 vorgestellt.

4.3.2 Thermolyse des [3,6-D_2]-Homoadamantans

Die im vorigen Kapitel angestellte Überlegung zur Bildung trideuterierter Komponenten gilt auch für die Produkte der Thermolyse des [3,6-D_2]-Homoadamantans 6. Wegen der symmetrischen Markierung des Moleküls 6 verringert sich die Zahl der bildbaren, umlagerungsfähigen Radikale, so daß sich das Umlagerungsschema folgendermaßen vereinfacht

Schema 4-5



Streng genommen verläuft die Bildung des 1-Methyladamantans aus 6 unter Verlust eines Deuteriumatoms, d.h. man sollte als Produkt ausschließlich monodeuteriertes 1-Methyladamantan 58 erhalten. Die GC-MS-Analyse (Tabelle 4-3) zeigt jedoch, daß das 1-Methyladamantan aus einem Gemisch mono-(75.6%), di-(14.4%) und trideuterierter (3.6%) Komponenten besteht. Dieses Ergebnis läßt darauf schließen, daß die Termination der umgelagerten primären Radikalspezies 56 in Schema 4-5 nicht ausschließlich durch Abstraktion von Wasserstoff sondern in gewissem Ausmaß auch durch Abstraktion von Deuterium erreicht wird. Die Termination durch Deuteriumabstraktion wird dadurch begünstigt, daß sich die Deuteriumatome in 6 in Brückenkopfpositionen befinden (tert. C-Atome) und somit der radikalischen Abstraktion leichter zugänglich sind (150,151) als die an sekundäre C-Atome gebundenen Deuteriumatome in 5. Besonders stark tritt der Anteil an trideuterierter Spezies bei der Bildung des 2-Methyladamantans 59 aus 6 in Erscheinung (Schema 4-5 und Tabelle 4-3), obwohl hier die Umlagerung in erster Näherung keine Veränderung des Markierungsgrades bewirken sollte. Dies ist bei dem größten Teil (72.4%) des 2-Methyladamantans der Fall. Die erleichterte Abstraktion von Deuterium aus den Brückenkopfpositionen 3 und 6 führt bei der Termination von 57 zu dem beträchtlichen Anteil von 10.3 % trideuterierter Spezies. Erfolgt im Terminationsschritt D-Abstraktion aus den deuterierten Brückenkopfpositionen 3/6, so bleibt neben dem gebildeten d_3-2-Methyladamantan ein monodeuteriertes 3-Homoadamantyl-Radikal zurück, aus dem dann nur noch monodeuterierte Kohlenwasserstoffe hervorgehen können.

Zusammenfassung

Radikalische Umlagerungen unter direkter Alkylwanderung sind nach theoretischen Überlegungen (144,145,146,149,153) unwahrscheinlich und konnten auch trotz umfangreicher Experimente in der Praxis nicht nachgewiesen werden (140, 141,142,143,144). Ein alternativer Mechanismus, der die radikalische Umlagerung durch einen Eliminierungs- und einen Recyclisierungsschritt beschreibt, wird durch mehrere Beispiele gestützt (144,149,153,156). Der zur Recyclisierung erforderliche Angriff des Radikals auf die Doppelbindung ist durch unabhängige Arbeiten gesichert (154,155). Die Ergebnisse der Thermolysen des ^{13}C-markierten und der deuterierten Homoadamantane lassen sich sowohl von der Produktverteilung her als auch von der Verteilung der Markierungsgrade mit Hilfe des Eliminierungs-Recyclisierungs-Mechanismus ausgezeichnet interpretieren. Damit scheint die Gültigkeit dieses Mechanismus eine erneute Bestätigung zu finden.

5. Schlußbetrachtung und Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die durch verschiedene Anregungsprozesse (Elektronenstoß, thermische Energie) ausgelösten Umlagerungsreaktionen markierter Homoadamantane untersucht.
Durch Einbau eines ^{13}C-Kohlenstoffatoms kann gezeigt werden, daß die allen untersuchten Homoadamantanen gemeinsame intensive Methylgruppen-Abspaltung im Massenspektrometer nicht ausschließlich durch Ringverengung über die C-Atome der Ethanobrücke verläuft, wie es der von Yurchenko vorgeschlagene Mechanismus fordert. Die bevorzugte Abspaltung von unmarkiertem Methyl aus dem Molekülion des [4-^{13}C]-Homoadamantans gegenüber $^{13}CH_3$ ist eine Folge reversibler Methylextrusions und -insertionsreaktionen, die im Molekülion vor der Methyleliminierung ablaufen. Daß hierbei die Methylextrusion nur zur 1-Methyladamantanstruktur und nicht auch zur 2-Methyladamantanstruktur führt, wird durch CA- und DADI-Spektren der $[M-CH_3]^+$-Ionen bewiesen. Weiterhin bestätigt die Untersuchung metastabiler Ionen, aus der das Verhältnis der Eliminierung von unmarkiertem zu ^{13}C-markiertem Methyl bestimmt werden kann, daß nur die Umlagerung über die 1-Methyladamantanstruktur das gefundene Verhältnis sinnvoll erklären kann. Eine der Methyleliminierung vorgelagerte Extrusions-Insertionssequenz über die 2-Methyladamantanstruktur würde unabhängig von der Zahl der Umlagerungszyklen zu gleichen Anteilen an markiertem und unmarkiertem Methyl führen.
Der Extrusions-Insertions-Mechanismus wird am Beispiel des [4,4-D_2]-Homoadamantans und [3,6-D_2]-Homoadamantans weiter untersucht. Durch die der Methylabspaltung vorgelagerten Umlagerungen im Molekülion wird eine Verteilung des Deuteriums im Molekül bewirkt, aus deren Analyse auf die Häufigkeit der Umlagerungszyklen geschlossen werden kann. Zur Analyse werden wie beim ^{13}C-markierten Homoadamantan die metastabilen Zerfälle herangezogen. Die Auswertung ergibt in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen für das [4-^{13}C]-Homoadamantan, daß vor der Methyleliminierung ca. zwei reversible Umlagerungen stattfinden.

In stark saurem Milieu oder in Gegenwart von Aluminiumhalogeniden erleidet Homoadamantan eine komplexe über Carbeniumionen verlaufende Umlagerung, die schließlich zu den Methyladamantanen führt. In dieser Arbeit wird das thermische Verhalten der Homoadamantane unter Ausschluß von Katalysatoren oder starken Säuren geprüft und mit den Ergebnissen der elektronenstoß-induzierten Umlagerungen verglichen.

Bei niederen Drucken und kurzen Reaktionszeiten kann auch bei hohen Temperaturen keine Umlagerung des Homoadamantans beobachtet werden. Schmilzt man Homoadamantan jedoch in eine Glasampulle ein und erhitzt diese längere Zeit auf ungefähr 400°C, so werden neben Homoadamantan 1-Methyladamantan und 2-Methyladamantan gefunden.

Durch Markierung der Ethanobrücke mit ^{13}C-Kohlenstoff und ^{13}C-NMR-spektroskopische Untersuchung des Thermolysates läßt sich Aufschluß über die Verteilung des ^{13}C-Kohlenstoffs in den Thermolyseprodukten gewinnen. Dadurch kann geklärt werden, welche Bindungen im Homoadamantan-Molekül gelöst und wieder neu geknüpft werden müssen, damit die isomeren Methyladamantane gebildet werden können.

Durch Zugabe eines Radikalstarters läßt sich die Ausbeute an Umlagerungsprodukten wesentlich erhöhen. Diese Tatsache und die Beobachtung, daß unter Blitzthermolyse-Bedingungen keine Umlagerung gefunden wird, sprechen für eine radikalische Initiierung der Reaktion. Die Annahme, daß die Reaktion durch H-Abstraktion eingeleitet wird, steht damit in Übereinstimmung, daß in den Umlagerungsprodukten von unmarkiertem Homoadamantan ein Deuteriumeinbau festzustellen ist, wenn z.B. Toluol-d_8 oder D_2O als Deuteriumquellen angeboten werden.

Nach dem Nachweis des radikalischen Verlaufs der Homoadamantan-Umlagerung wird auf den Reaktionsmechanismus näher eingegangen. Eine Erklärung über einen "radikalischen Wagner-Meerwein-Mechanismus" scheidet aus, da derartige 1,2-Alkylverschiebungen unbekannt sind und aus theoretischen Gründen ausgeschlossen werden müssen. Das ungepaarte Elektron bewirkt unter Ausbildung einer Doppelbindung und eines neuen radikalischen Zentrums eine Ringöffnung (Eliminierungsschritt).

Der daraufhin erfolgende Angriff des neu gebildeten radikalischen Zentrums auf die Doppelbindung kann unter Recyclisierung zum Ausgangsprodukt zurück- oder aber zu einem ringverengten Umlagerungsprodukt führen.
Wendet man diesen Eliminierungs-Recyclisierungs-Mechanismus auf die Reaktion der deuterierten und ^{13}C-markierten Homoadamantane an, so kann damit die experimentell gefundene Deuterium- bzw. ^{13}C-Verteilung in den Thermolyseprodukten erklärt werden. Die Möglichkeit, daß die durch H-Abstraktion erhaltenen Radikale nach der Umlagerung zur Termination sowohl Wasserstoff als auch Deuterium aus den markierten Homoadamantan-Molekülen abstrahieren können (bimolekulare Reaktion), führt zu einem teilweisen intermolekularen Austausch des Deuteriums (Bildung mono- und trideuterierter Umlagerungsprodukte). Die thermische Umlagerung des Homoadamantans ist nicht wie die elektronenstoßinduzierte Isomerisierung reversibel.

6. Experimenteller Teil

6.1 Allgemeines

Die PFT-^{13}C-NMR-Spektren wurden mit den Geräten WP 80 (20.115 MHz), WH 90 (22.63 MHz) und WM 400 (100.62 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Das Deuteriumsignal des Lösungsmittels diente als Locksignal. Als interner Standard wurde $CDCl_3$ mit 76.999 ppm verwendet.

Die massenspektrometrischen Untersuchungen erfolgten an den Geräten 711 A und 112 S der Firma Finnigan MAT. Die normalen Massenspektren wurden unter Verwendung des Direkteinlaß-Systems bei 200°C Quellentemperatur und einer Elektronenenergie von 70 eV gemessen.

Die GC-MS-Analysen wurden mit dem Gaschromatographen Fractovap 2900 von Carlo Erba und offener Kopplung zum Massenspektrometer 112 S auf Glaskapillaren (SE 30) isotherm bei Temperaturen von 90 - 120°C durchgeführt.
Zur gaschromatographischen Reinheitsprüfung von Substanzen wurde das Temperaturprogramm von 90°C - 250°C verwendet.

Die Messung der Ionisierungs- und Auftrittspotentiale erfolgte am Gerät 112 S unter Verwendung des Minimol-Einlasses bei niedriger Auflösung (ca. 300) und offenen Spalten. Die Elektronenenergie und der Intensitätsverlauf wurden mit Digitalvoltmetern gemessen. Die Messung der Elektronenenergie muß mit besonderer Vorsicht geschehen, da das Meßgerät auf dem Potential der Beschleunigungsspannung liegt! Die Auswertung der Meßreihen geschah nach dem "semi-log-plot" - Verfahren, wie in 3.1.3 beschrieben.

Die DADI-Spektren wurden ebenfalls am Gerät 112 S unter Verwendung des Minimol-Einlasses und der DADI Einheit aufgenommen. Durch einen Scan der Ablenkspannung des elektrostatischen Analysators werden alle Tochterionen erfaßt, die durch metastabile Zerfälle aus den mittels des Magnetfeldes eingestellten Mutterionen entstehen (inverse Geometrie).

Die Registrierung der Spektren erfolgt über einen Kompensationsschreiber. Durch gestreute Ionen können am Anfang des Spektrums Phantompeaks (83) auftreten (s. DADI-Spektrum des Homoadamantan-(4)-ons Abbildung 3-8 f).

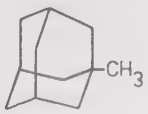
Die metastabilen Zerfälle der markierten Homoadamantane wurden am Gerät 711 A mit dem Metascan-Betriebsgerät BMS von Finnigan MAT aufgenommen. Für eine hohe Energieauflösung wurden die Energieblenden soweit wie möglich geschlossen. Die Signale der metastabilen Übergänge wurden im Aufwärtsscan (Ua/B = const.) gemessen und auf lichtempfindlichem Papier mit einem UV-Lichtpunktschreiber registriert. Zur Bestimmung der Intensitätsverhältnisse wurde über jeweils fünf Aufnahmen gemittelt.

Alle angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

6.2 Synthesen der isomeren Methyladamantane 2 und 3

Die Synthesen von 1- und 2-Methyladamantan sind in der Literatur ausführlich beschrieben. Es soll deshalb hier auf die Wiederholung der Arbeitsvorschriften verzichtet und nur der Syntheseweg kurz skizziert werden.

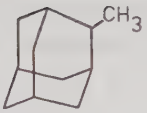
6.2.1 1-Methyladamantan 2 (11)



2

1-Bromadamantan wird nach der Methode von Stetter (11) in die Adamantan-1-carbonsäure überführt und daraus über das Säurechlorid nach konventionellen Methoden der Ethylester hergestellt. Nach der Reduktion mit $LiAlH_4$ zum 1-Hydroximethyladamantan erhält man durch Umsetzung mit Tosylchlorid den p-Toluolsulfonsäureester, aus dem durch Reduktion mit $LiAlH_4$ das 1-Methyladamantan 2 (Fp. 103°C (11)) gewonnen wird.

6.2.2 2-Methyladamantan 3 (6)



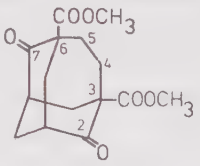
3

Adamantan wird durch eine Grignard-Reaktion mit Methyliodid in das 2-Methyl-2-adamantanol überführt. Die Dehydratisierung des Alkohols mit H_3PO_4 führt zum Exomethylen-adamantan, das auf konventionelle Weise zum 2-Methyladamantan (Fp. 144-146°C (6)) hydriert werden kann (6).

6.3 Synthese von Homoadamantan 4

Homoadamantan kann durch ringaufbauende Synthese oder durch Erweiterung des Adamantangerüstes dargestellt werden. Auf die zweite Möglichkeit wird bei der Besprechung des Homoadamantanons zurückgekommen.

6.3.1 Homoadamantan-2,7-dion-3,6-dicarbonsäure-dimethylester 17



17

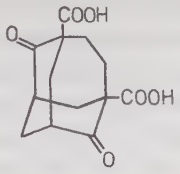
2.74 g 70%ige NaH-Suspension und 7 g Bicyclo[3,3,1]-nonandion-2,6-dicarbonsäure-3,7-dimethylester 16, dessen Synthese ausführlich beschrieben ist (22,23,24,25), werden abwechselnd in kleinen Portionen innerhalb 15 min. unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß zu 30 ml trockenem Glykoldimethylether gegeben, wobei das Dinatriumsalz als weiße Suspension erhalten wird. Nach Abdestillieren von ca. 15 ml Lösungsmittel werden 44 g Dibromethan zugetropft und die Mischung 20 Stunden bei 110-120°C gerührt. Die noch heiße zähflüssige Suspension wird durch Filtration vom

ausgeschiedenen NaBr befreit und das restliche Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das verbliebene gelbrote Öl enthält in wechselnden Gehalten das gewünschte Ringschlußprodukt, das meist sehr schwer aus dem Öl auskristallisiert. Die leicht klebrigen Kristalle werden aus Essigester umkristallisiert.

Ausbeuten 2,0 - 2,9 g (26-37 % d.Th.)
Fp. 196-198°C (Lit. (21) 197-198°C)

6.3.2 Homoadamantan-2,7-dion-3,6-dicarbonsäure 18

2.5 g des Dimethylesters 17 werden 1.5 h mit 10 ml konzentrierter Salzsäure und 20 ml Eisessig am Rückfluß erhitzt. Die klare, gelbliche Lösung wird vorsichtig am Rotationsverdampfer eingeengt, wobei die Dicarbonsäure 18 als weiße kristalline Substanz ausfällt.



18

Ausbeute 1.9 g (84 % d.Th.)
Fp. 285°C (Zers.) (Lit. (21) 288-290°C, Gasentwicklung)

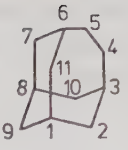
6.3.3 Homoadamantan-2,7-dion 19 (21,24)

1.2 g Homoadamantan-2,7-dion-3,6-dicarbonsäure 18 werden in einer Sublimationsapparatur durch Eintauchen in ein 280°C heißes Siliconölbad decarboxyliert und zugleich sublimiert.

19

Ausbeute 0.7 g (87.5 % d.Th.)
Fp. 299-303°C (Lit. (24) 303-304°C)

6.3.4 Homoadamantan 4 (21)



4

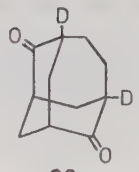
Homoadamantan 4 ist durch Wolff-Kishner Reduktion des Diketons 19 zugänglich. 427 mg Homoadamantan-2,7-dion 19 werden in 3 ml Triethylenglykol gelöst und mit 0.9 g Hydrazinhydrat und 1.1 g feingeriebener KOH 2 Stunden auf 140°C erhitzt. Anschließend erhöht man die Temperatur auf 195°C und rührt bei dieser Temperatur weitere 4 Stunden, wobei ein Teil des entstehenden Kohlenwasserstoffes in den Kühler sublimiert. Nach dem Abkühlen wird der Reaktionsansatz mit Wasser verdünnt, der sublimierte Teil aus dem Kühler gespült und der gesamte Ansatz mit Petrolether 30/50 extrahiert. Die vereinigten Petroletherphasen werden mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach dem Entfernen des Petrolethers am Rotationsverdampfer erhält man eine weiße kristalline Substanz, die durch Sublimation bei 100°C (Normaldruck) gereinigt wird.

Ausbeute 330 mg (91.7 % d.Th.)
Fp. 257-258°C (Lit. (21) 259-260°C (20) 258-259°C)
Massenspektrum s.Abbildung 3-7a), S.37
^{13}C-NMR-Spektrum, "off resonance" und "gated spin echo" Spektren Abbildung 2-1 und Abbildung 2-2, S.14 und 15.

6.4 Synthese von [3,6-D_2]-Homoadamantan 6

Bei der Darstellung des [3,6-D_2]-Homoadamantans 6 geht man zunächst wie bei der Synthese von Homoadamantan vom Homoadamantan-2,7-dion-3,6-dicarbonsäuredimethylester 17 aus (Kap. 6.3.1). Die Verseifung und Decarboxylierung von 17 erfolgt zur Einführung von Deuterium in Abwandlung zu den oben beschriebenen Reaktionen in einem Schritt.

6.4.1 [3,6-D_2]-Homoadamantan-2,7-dion 20

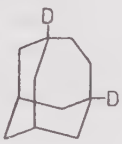


20

460 mg 17 werden in einem mit D_2O gespülten Laborautoklaven eingebracht und mit 2 ml Deuterosalzsäure (Merck 20 % DCl in D_2O, Deuterierungsgrad min. 99 %) versetzt. Nach 40-minütigem Erhitzen auf 120°C (Verseifung) wird die Temperatur auf 280°C gesteigert und die Decarboxylierung während weiterer 1.5 Stunden vervollständigt.
Das Reaktionsgemisch wird nach Abkühlen und Öffnen des Autoklaven mit Wasser und Petrolether 30/50 herausgespült, die wäßrige Phase mit Petrolether mehrfach extrahiert und die Petroletherphase mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über $MgSO_4$ und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer verbleibt ein gelbes Öl, das durch Chromatographie an Kieselgel mit PE/Ether 4 : 1 gereinigt wird. Nach Entfernung des PE/E-Gemisches kristallisiert das erhaltene Öl über Nacht durch.

Ausbeute 103.8 mg (36.8 % d.Th.)
Fp. 299°C
Deuterierungsgrad 94.24 % D_2 5.76 % D_1 (massenspektrometrisch, Kap. 3.1.4).

6.4.2 [3,6-D_2]-Homoadamantan 6



6

Das [3,6-D_2]-Homoadamantan 6 wird durch Wolff-Kishner Reduktion des Diketons 20 erhalten.
103.8 mg 20 werden in 2 ml Triethylenglykol gelöst und mit 204 mg feingeriebener KOH und 0.19 ml Hydrazinhydrat 2 h auf 140°C erhitzt. Anschließend erhöht man die Temperatur auf 195°C und rührt bei dieser Temperatur weitere 4 Stunden, wobei wiederum ein Teil des Produktes in den

Kühler sublimiert. Die Aufarbeitung erfolgt nach Verdünnen mit Wasser durch Extraktion mit Petrolether, Waschen der Petroletherphase mit Wasser und Trocknen über $MgSO_4$. Nach Entfernen des Petrolethers erhält man eine weiße kristalline Substanz, die zur Reinigung bei 100°C (Normaldruck) sublimiert wird.

Ausbeute 74.7 mg (85.2 % d.Th.)
Fp. 255 - 257°C
Deuterierungsgrad 93.6 % D_2 6.4 % D_1 (massenspektrometrisch, Kap. 3.1.4)
^{13}C-NMR-Spektrum s.Abbildung 2-1, S.14
Massenspektrum s.Abbildung 3-7f), S.37

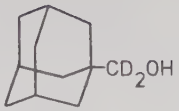
6.5 Synthese von [4,4-D_2]-Homoadamantan 5

6.5.1 Adamantan-1-carbonsäuremethylester

In der Diazomethanapparatur von Aldrich (Diazald Kit) werden aus 21.5 g Diazald, 6 g KOH in 10 ml H_2O, 20 ml Ether und 35 ml 2-(2-Ethoxyethoxy)-ethanol eine etherische Diazomethanlösung hergestellt.
10 g Adamantan-1-carbonsäure werden in 100 ml Ether gelöst und vorsichtig unter Umschütteln mit der Diazomethanlösung versetzt, bis sich das Reaktionsgemisch nicht mehr entfärbt. Nach einer Stunde Stehen im Abzug wird der Ether am Rotationsverdampfer entfernt, worauf ein öliges Produkt zurückbleibt. Nach nochmaligem Aufnehmen in Ether, Waschen mit Wasser und Trocknen über $MgSO_4$ wird filtriert und der Ether am Rotationsverdampfer entfernt. Das verbleibende leicht gelbliche Öl kristallisiert innerhalb kurzer Zeit durch.

Ausbeute 10.8 g (100 % d.Th.)
Fp. 38-39°C

6.5.2 [α-D_2]-1-Hydroximethyladamantan 7'

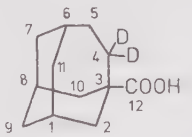


7'

2.5 g Adamantan-1-carbonsäuremethylester werden in absolutem Ether gelöst und langsam zu einer Suspension von 500 mg $LiAlD_4$ in absolutem Ether getropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird nach dem Zutropfen des Esters 3.5 h am Rückfluß erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird das überschüssige $LiAlD_4$ unter Eiskühlung mit Eis zersetzt und das Reaktionsgemisch mit verdünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht. Nach viermaligem Extrahieren mit Ether werden die etherischen Phasen mit Wasser gewaschen, dann über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernen des Ethers verbleibt eine kristalline weiße Substanz.

Ausbeute 2.1 g (97 % d.Th.)
Fp. 113-116°C (Lit. (12) 116.9-117.5°C)
Deuteriumgehalt 99.46 % D_2 0.54 % D_1, (massenspektrometrisch, Kap. 3.1.4).

6.5.3 [4,4-D_2]-Homoadamantan-3-carbonsäure 11'



11'

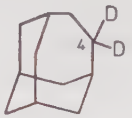
Bei der Synthese von 11' muß streng darauf geachtet werden, daß diejenigen Reaktionsbedingungen (15,16,17) eingehalten werden, die zum 3-Isomeren führen (kinetische Kontrolle, s.Kap. 2.1.1).
1 g [α-D_2]-1-Hydroximethyladamantan 7' wird in 350 ml einer auf -15°C vorgekühlten, konzentrierten Schwefelsäure gelöst und die Temperatur mittels eines Kryostaten konstant gehalten. Anschließend werden 25 ml Ameisensäure so zugetropft, daß die Temperatur nicht über -15°C ansteigt. Nach Zugabe der Ameisensäure wird das Reaktionsgemisch 20 h bei -15°C gerührt (15,16). Zur Aufarbeitung wird der Ansatz auf 2 l Eis gegossen und die wäßrige Phase 3-mal mit Ether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen werden nach

2-maligem Waschen mit NaCl-Lösung mit verdünnter NaOH ausgeschüttelt. Organische Verunreinigungen werden mit Ether entfernt und die alkalische Lösung angesäuert. Dabei fällt die Carbonsäure in weißen Kristallen an, die abgesaugt und getrocknet werden.

Ausbeute 732.2 mg (62.7 % d.Th.)
Fp. 166-170°C (Lit. (15) 166-167°C (16) 168.3-170.8°C)

Deuteriumgehalt 98.4 % D_2 1.6 % D_1
(massenspektrometrisch, Kap. 3.1.4)
^{13}C-NMR-Spektrum s. Tabelle 2-2,S.9

6.5.4 [4,4-D_2]-Homoadamantan 5



5

Die Darstellung des [4,4-D_2]-Homoadamantans gelingt durch Decarboxylierung von 11' mit Hilfe der Peresterthermolyse nach Rüchardt (20).
730 mg 11' werden mit 5 ml Thionylchlorid und einem Tropfen DMF eine Stunde bei Raumtemperatur belassen, danach zwei Stunden am Rückfluß erhitzt. Die Entfernung des überschüssigen Thionylchlorids geschieht am Rotationsverdampfer und wird durch zweimaliges Abziehen mit abs. Benzol vervollständigt. Nach Kühlung mit Eis wird der Reaktionsansatz mit einem Gemisch aus 2.3 ml t-Butylhydroperoxid (19) und 0.6 ml Pyridin in 7 ml Methylenchlorid versetzt und 14 h im Kühlschrank aufbewahrt. Anschließend wird der Reaktionsansatz mit eiskaltem Wasser, eiskalter 2N Schwefelsäure und 2N Natriumcarbonat-Lösung und wieder Wasser ausgeschüttelt und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels bei 0°C am Rotationsverdampfer werden 6-7 ml Phenylessigsäureethylester zugegeben und das Reaktionsgemisch unter Stickstoff-Atmosphäre so lange auf 120°C erhitzt, bis sich bei der Prüfung mit Gärröhrchen und $Ba(OH)_2$-Lösung

kein CO_2 mehr nachweisen läßt. Dann wird die Temperatur auf 140°C gesteigert und weitere 2 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Zur Abtrennung des Phenylessigsäureethylesters wird durch 5-stündiges Kochen mit 8 g NaOH in 10 ml H_2O + 1 ml MeOH verseift. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser verdünnt und mehrfach mit Ether extrahiert. Die etherischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, anschließend mit $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernung des Ethers verbleibt ein weißer kristalliner Rückstand in einem gelblichen Öl. Die weitere Reinigung erfolgt durch Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether 30/50. Die sich daran anschließende Sublimation bei 100°C (Normaldruck) ergibt eine weiße kristalline Substanz. Die Reinheit des [4,4-D_2]-Homoadamantans wird gaschromatographisch überprüft.

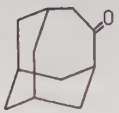
Ausbeute 210 mg (37 % d.Th.)
Fp. 254°C (Lit. (20) 246-247°C (21) 259-260°C)
Deuterierungsgrad 98.1 % D_2 1.9 % D_1
(massenspektrometrisch, Kap. 3.1.4)
^{13}C-NMR-Spektrum Abbildung 2-1 S.14
Massenspektrum Abbildung 3-7e) S.37

6.6 Synthese von Homoadamantanonen

Homoadamantane sind auch durch Ringerweiterung von Adamantanon mit Diazomethan und anschließender Reduktion zugänglich. Die Verwendung von markiertem Diazomethan erlaubt die gezielte Einführung von Deuterium und/oder ^{13}C-Kohlenstoff (17,33,35).

6.6.1 Homoadamantan-(4)-on 34

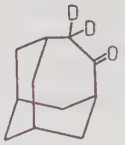
Das Homoadamantan-(4)-on 34 wird nach der von Zeller (33) erarbeiteten Methode dargestellt. Als Diazomethangenerator dient hierbei unmarkiertes p-Toluolsulfonylmethylnitrosamid.



34

6.6.2 [5,5-D_2]-Homoadamantan-(4)-on 37

Verwendet man zur Darstellung des p-Toluolsulfonylmethylnitrosamids statt unmarkiertem Methylamin-Hydrochlorid das D_3-Methylamin-Hydrochlorid, so erhält man das in der N-Methylgruppe trideuterierte Nitrosamid. Mit dem daraus erzeugten Diazomethan erhält man aus Adamantanon das [5,5-D_2]-Homoadamantan-(4)-on 37.



37

6.6.3 [5-^{13}C]-Homoadamantan-(4)-on 22

Die Darstellung von p-Tolylsulfonyl-[^{13}C]-methylnitrosamid, das als Ausgangssubstanz für die Erzeugung von ^{13}C-Diazomethan dient, ist von Zeller ausführlich beschrieben (33). Die Ringerweiterungsreaktion führt zum [5-^{13}C]-Homoadamantan-(4)-on 22.

22

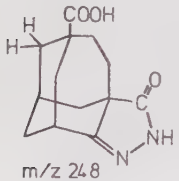
6.6.4 Wie bei der Darstellung des Homoadamantans schon erwähnt (Kap.6.3) ist Homoadamantan nach der Ringerweiterung von Adamantanon mit Diazomethan durch Wolff-Kishner Reduktion des entstandenen Homoadamantanons zugänglich.

Diese gängige Reduktionsmethode verläuft mit hohen Ausbeuten und braucht nicht mehr ausführlich erörtert zu werden. Zu erwähnen bleibt noch, daß auch das [4-^{13}C]-Homoadamantan durch Wolff-Kishner Reduktion von 22 erhalten werden kann.

6.7 Hochauflösungsmessungen

Die Hochauflösungsmessungen wurden am Gerät 711 A der Firma Finnigan MAT nach der "peak-matching"-Methode durchgeführt. Die Auflösung betrug zwischen 10 000 und 20 000 (10 % Taldefinition).

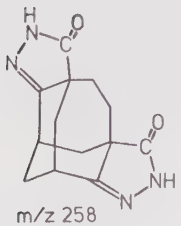
6.7.1 Hochauflösungsmessungen an den Molekülionen der Pyrazolone 25 und 26 (Kap. 2.4.1)



m/z 248

25

gef. für	$C_{13}H_{16}N_2O_3$	248.11629
ber. für	$C_{13}H_{16}N_2O_3$	248.11608
	Δ m	0.00021



m/z 258

26

gef. für	$C_{13}H_{14}N_4O_2$	258.11145
ber. für	$C_{13}H_{14}N_4O_2$	258.11166
	Δ m	0.00021

6.7.2 Hochauflösungsmessungen an den Ionen $[M-HCO]^+$, $[M-DCO]^+$, $[M-C_2H_5]^+$, $[M-C_2H_4D]^+$ von $[5,5-D_2]$-Homoadamantan-(4)-on 37 (Kap. 3.3.4)

$[M-HCO]^+$	m/z 137	ber. für	$C_{10}H_{13}D_2$	137.12941
		gef. für	$C_{10}H_{13}D_2$	137.12992
			Δ m	0.00051
$[M-DCO]^+$	m/z 136	ber. für	$C_{10}H_{14}D$	136.12336
		gef. für	$C_{10}H_{14}D$	136.12365
			Δ m	0.00029
$[M-C_2H_5]^+$	m/z 137	ber. für	$C_9H_9D_2O$	137.09287
		gef. für	$C_9H_9D_2O$	137.09354
			Δ m	0.00067
$[M-C_2H_4D]^+$	m/z 136	ber. für	$C_9H_{10}DO$	136.08733
		gef. für	$C_9H_{10}DO$	136.08726
			Δ m	0.00007

Die Intensität der Ionen $[M-C_2H_5]^+$ und $[M-C_2H_4D]^+$ ist jeweils nur etwa 6 % der Intensität der Ionen $[M-HCO]^+$ und $[M-DCO]^+$.

7. Literatur

1. S.Landa, Chem.Listy 27, 415, 443 (1933)
2. R.C.Fort, Jr. u. P.v.R. Schleyer, Chem.Rev. 64, 277 (1964)
3. R.C.Bingham u. P.v.R. Schleyer, Top.Curr.Chem. 18, 1 (1971)
4. P.v.R. Schleyer, J.Am.Chem.Soc. 79, 3292 (1957)
5. P.v.R. Schleyer u. M.M. Donaldson, J.Am.Chem.Soc. 82, 4645 (1960)
6. P.v.R. Schleyer u. R.D. Nicholas, Tetrahedron Lett. 1961, 305; J.Am.Chem.Soc. 23, 182 (1961)
7. N. Takaishi, Y. Inamoto u. K. Aigami, Chem.Lett. 1973, 1185
8. M. Farcasiu, K.R.Blanchard, E.M.Engler u. P.v. R. Schleyer, Chem.Lett. 1973, 1189
9. N. Takaishi, Y. Inamoto, Y. Fujikura, K.Aigami, B. Golicnik, K. Mlinaric-Majerski, Z. Majerski, E. Osawa u. P.v.R. Schleyer, Chem.Lett. 1976, 763
10. H. Koch u. W. Haaf, Liebigs Ann.Chem. 618, 215 (1958); Angew.Chem. 70, 311 (1958)
11. H.Stetter, M.Schwarz u. A.Hirschhorn, Chem.Ber. 92, 1629 (1959)
12. A.G.Yurchenko, Zh.Org.Khim. 1972, 2098
13. F.N. Stepanov u. S.S. Guts, Izv.Akad.Nauk.SSSR, (Ser. Khim.) 2, 430 (1970); C.A. 73, 3518t (1970)
14. A.G. Yurchenko, F.N. Stepanov, S.S. Isaeva, B.M. Zolotaev, V.I. Kadentsev u. O.S. Chizkov, Organic Mass Spectrom. 3, 1401 (1970)
15. H. Langhals u. Ch. Rüchardt, Chem.Ber. 107, 1245 (1974)
16. S.A. Godleski, W.D. Graham, T.W. Bentley, P.v.R. Schleyer u. G. Liang, Chem.Ber. 107, 1257 (1974)

17. H. Langhals, I. Mergelsberg, Ch. Rüchardt u. U.Burger, Chem.Ber. 115, 1509 (1982)

18. R. Winkler u. H. Langhals, Chem.Ber. 111, 3381 (1980)

19. K.B. Sharpless u. T.R. Verhoeven, Aldrichimica Acta 12, 63 (1979)

20. H. Langhals u. Ch. Rüchardt, Chem.Ber. 108, 2156 (1975)

21. B.R. Vogt, Tetrahedron Lett. 1968, 1579

22. H. Meerwein u. W. Schürmann, Liebigs Ann.Chem. 398, 223 ff. (1913)

23. H. Meerwein, J.prakt.Chem. 104, 181 (1922)

24. V. Prelog u. R.Seiwerth, Ber.dtsch.chem.Ges. 74, 1644 (1941)

25. L.G. Humber, G. Myers, L. Hawkins, C. Schmidt u. B. Boulerice, Can.J.Chem. 42, 2852 (1964)

26. M. Hesse, H. Meier u. B. Zeeh,"Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", Thieme, Stuttgart, 1979

27. J.B. Stothers in "Topics in Carbon-13 NMR Spectroscopy", G.C. Levy, Ed., Wiley, New York, Vol I, 229 ff.

28. F.W. Wehrli u. T. Wirthlin, "Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra", Heyden, London, 1980

29. G.E. Maciel, P.D. Ellis u. D.C. Hofer, J.Phys.Chem. 71, 2160 (1967)

30. G.L. Lebel, J.D. Laposa, B.G. Sayer u. R.A. Bell, Anal.Chem. 43, 1500 (1971)

31. H. Eggert u. C. Djerassi, J.Org.Chem. 38, 3788 (1973)

32. R.A. Bell, C.L. Chan u. B.G. Sayer, Chem.Commun. 1972, 67

33. K.-P. Zeller, Z.Naturforsch. 31b, 586 (1976)

34. K.-P. Zeller u. S. Berger, Organic Mass Spectrom. 11, 1313 (1976)

35. H. Langhals, I. Mergelsberg u. Ch. Rüchardt, Tetrahedron Lett. 1981, 2365

36. H. Stetter, O.E. Bänder u. W. Neumann, Chem.Ber. 89, 1922 (1956)

37. V. Prelog u. R.Seiwerth, Ber.dtsch.chem.Ges. 74, 1769 (1941)

38. E.W. Della u. H.K. Patney, Synth.Commun. 1976, 251

39. Aufarbeitung zu 38) J.M. Berge u, S.M. Roberts, Synth. Commun. 1979, 471

40. Aufarbeitung zu 38) J.E.Leibner u. J. Jacobus, J.Org.Chem. 44, 449 (1979)

41. I.K. Moiseev u. V.P. Konovalova, Khim.Geterotskil.Soedin 4, 528 (1982)

42. G.W. Kabalka, D.T.C. Yang, J.H. Chandler u. J.D. Baker Jr., Synth.Commun. 1977, 124

43. G.W. Kabalka u. J.H. Chandler, Synth.Commun. 1979, 275

44. H.C. Brown,"Organic Synthesis via Boranes", Wiley Interscience, New York, N.Y.

45. G.W. Kabalka u. J.D. Baker Jr., J.Org.Chem. 40, 1834 (1975)

46. G.W. Kabalka u. N.S. Bowman, J.Org.Chem. 38, 1607 (1973)

47. H.C. Brown u. G. Zweifel, Org.React. 13, 32 (1961)

48. H.C. Brown, K.J. Murray, L.J. Murray, J.A. Snover u. G. Zweifel, J.Am.Chem.Soc. 82, 4233 (1960)

49. D. Tavernier, N. Hosten u. M. Anteunis, Synth.Commun. 1979, 613

50. M. Fischer, Z. Pehlah, D.H. Williams u. C. Djerassi, Chem.Ber. 98, 3236 (1965)

51. R.O. Hutchins, C.A. Milewski u. B.E. Maryanoff, J.Am. Chem.Soc. 95, 3662 (1973)

52. C.F. Lane, Synthesis 1975, 135

53. R.F. Borch, M.D. Bernstein u. H. Dupont Durst, J.Am. Chem.Soc. 93, 2897 (1971)

54. F. Asinger u. H.H. Vogel in Houben-Weyl-Müller "Methoden der Organischen Chemie", Band V/1a S. 327, 1970

55. O.Bayer in Houben-Weyl-Müller, "Methoden der Organischen Chemie", Band VII/2b S. 1894, 1976

56. A.J. Speziale, Org.Synth.Coll. Vol. IV, 401 (1963)

57. J.A. Marshall u. A.E. Greene, J.Org.Chem. 36, 2040 (1971)

58. A.L. Burlingame, A.Dell u. D.H. Russell, Anal.Chem. 54, 363 R (1982)

59. C.J. Porter, J.H. Beynon u. T.Ast, Organic Mass Spectrom. 16, 101 (1981)

60. R.D. Bowen, D.H. Williams u. H. Schwarz, Angew.Chem. 91, 484 (1979)

61. K. Levsen, "Progress in Mass Spectrometry", Vol 4, "Fundamental Aspects of Organic Mass Spectrometry", Hrsgb. H. Budzikiewicz, Verlag Chemie, Weinheim New York, 1978

62. H. Kienitz, "Massenspektrometrie", Verlag Chemie, Weinheim, 1968

63. H.D. Beckey u. F.J. Comes in "Topics in Organic Mass Spectrometry", Ed. A.L. Burlingame, Wiley-Interscience, New York, 1970

64. F.W. McLafferty in "Topics in Organic Mass Spectrometry", Ed. A.L. Burlingame, Wiley-Interscience, New York, 1970

65. J.C. Lorquet, Organic Mass Spectrom. 16, 469 (1981)

66. H.C. Hill, "Einführung in die Massenspektrometrie", Heyden&Son GmbH, Rheine London New York, 1973

67. H. Budzikiewicz, "Massenspektrometrie", taschentext 5, Verlag Chemie, Weinheim, 1972

68. J. Seibl, "Massenspektrometrie", studien text, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M., 1970

69. J.L. Holmes u. J.K. Terlouw, Organic Mass Spectrom. 15, 383 (1980)

70. J.H. Beynon u. A.E. Fontaine, Z.Naturforsch. 22a, 334 (1967)

71. M. Barber, K.R. Jennings u. R.Rhodes, Z.Naturforsch. 22a, 15 (1967)

72. J.H. Beynon, R.A. Saunders u. A.E. Williams, Z.Naturforsch. 20a, 180 (1965)

73. E.G. Jones, L.E. Bauman, J.H. Beynon u. R.G. Cooks, Organic Mass Spectrom, 7, 185 (1973)

74. J.F. Elder Jr., J.H. Beynon u. R.G. Cooks, Organic Mass Spectrom. 10, 273 (1975)

75. J.H. Beynon, R.M. Caprioli u. T. Ast, Organic Mass Spectrom. 5, 229 (1971)

76. M.A. Baldwin, P.J. Derrick u. R.P. Morgan, Organic Mass Spectrom. 11, 440 (1976)

77. D.H. Williams, Acc.Chem.Res. 10, 280 (1977)

78. R.K. Boyd u. J.H. Beynon, Organic Mass Spectrom. 12, 163 (1977)

79. D.S. Millington u. J.A. Smith, Organic Mass Spectrom. 12, 264 (1977)

80. M.J. Lacey u. C.G. Macdonald, Organic Mass Spectrom. 12, 587 (1977); Organic Mass Spectrom. 14, 465 (1979); Organic Mass Spectrom. 15, 135 (1980)

81. J.N. Bilton, N. Kyriakidis u. E.S. Waight, Organic Mass Spectrom. 13, 489 (1978)

82. J.H. Beynon, R.G. Cooks, J.W. Amy, W.E. Baitinger u. T.Y. Ridley, Anal.Chem. 45, 1023 A (1973)

83. U.P. Schlunegger, Angew.Chem. 87, 731 (1975)

84. J.H. Beynon u. F.M. Harris, B.N. Green u. R.H. Bateman, Organic Mass Spectrom. 17, 55 (1982)

85. M.E. Rose, Organic Mass Spectrom. 16,323 (1981)

86. R.K. Boyd, C.J. Porter u. J.H. Beynon, Organic Mass Spectrom. 16, 490 (1981)

87. R.P. Morgan, C.J. Porter u. J.H. Beynon, Organic Mass Spectrom. 12, 735 (1977)

88. R.G. Cooks, J.H. Beynon u. M. Bertrand, M.K. Hoffman, Organic Mass Spectrom. 7, 1303 (1973)

89. K. Levsen u. H. Schwarz, Angew.Chem. 88, 589 (1976)

90. T. Wachs, C.C. Van de Sande u. F.W. McLafferty, Organic Mass Spectrom. 11, 1308 (1976)

91. R.S. Stradling u. K.R. Jennings, S. Evans, Organic Mass Spectrom. 13, 429 (1978)

92. H.J. Veith, Organic Mass Spectrom. 13, 280 (1978)

93. H. Budzikiewicz, Organic Mass Spectrom. 2, 249 (1969)

94. R.E. Honig, J.Chem.Phys. 16, 105 (1948)

95. A.G. Harrison in "Topics in Organic Mass Spectrometry" Ed. A.L. Burlingame, Wiley-Interscience, New York, 1970

96. F. Beckewitz u. H. Heusinger, Z.f.physikal.Chem. 125, 161 (1981)

97. F.P. Lossing, A.W. Tickner u. W.A. Bryce, J.Chem.Phys. 19, 1254 (1951)

98. F.P. Lossing u. G.P. Semeluk, Can.J.Chem. 48, 955 (1970)

99. V.T. Zaretskii, V.L. Sadovskaya, N.S. Wulfson, V.F. Sizoy u. V.G. Merimson, Organic Mass Spectrom. 5, 1179 (1971)

100. J.W. Warren, Nature 165, 810 (1950)

101. J. Jalonen u. K. Pihlaja, Organic Mass Spectrom. 7, 1203 (1973)

102. P. Krenmayr, R. Heller u. K. Varmuza, Organic Mass Spectrom. 9, 998, 1134 (1974)

103. G. Mouvier u. H. Hernandez, Organic Mass Spectrom. 10, 958 (1975)

104. Z. Dolejsek, S. Hala, V. Hanus u. S. Landa, Coll.Czech. Chem.Commun. 31, 435 (1966)

105. H. Schwarz, Ch. Wesdemiotis u. Th. Weiske, K.-P. Zeller u. R. Müller, Z.Naturforsch. 35b, 207 (1980)

106. P.v.R. Schleyer, R.C. Fort Jr., W.E. Watts, M.B. Comisarow, G.A. Olah, J.Am.Chem.Soc. 86, 4195 (1964)

107. G.A. Olah, M.B. Comisarow, C.A. Cupas, C.U. Pittman Jr., J.Am.Chem.Soc. 87, 2997 (1965)

108. G.A. Olah u. J. Lukas, J.Am.Chem.Soc. 90, 933 (1968)

109. R.H. Staley, R.D. Wieting u. J.L. Beauchamp, J.Am. Chem.Soc. 99, 5964 (1977)

110. Ch. Wesdemiotis, M. Schilling u. H. Schwarz, Angew.Chem. 91, 1017 (1979)

111. T. Clark, T. McO.Knox, M.A. McKervey, H. Mackle u. J.J. Rooney, J.Am.Chem.Soc. 101, 2404 (1979)

112. T. Clark, T. McO.Knox, H. Mackle, M.A. McKervey u. J.J. Rooney, J.Am.Chem.Soc. 97, 3835 (1975)

113. E.M. Engler, J.D. Andose u. P.v.R. Schleyer, J.Am.Chem. Soc. 105, 8005 (1973)

114. E.M. Engler, K.R. Blanchard u. P.v.R. Schleyer, Chem. Commun. 1972, 1210

115. E.M. Engler, L. Chang u. P.v.R. Schleyer, Tetrahedron Lett. 1972, 2525

116. N.L. Allinger, J.Am.Chem.Soc. 99, 8127 (1977)

117. M.H. Baghal-Vayjooee, A.L. Colussi u. S.W. Benson, J.Am.Chem.Soc. 100, 3214 (1978)

118. W.A. Chupka, J.Chem.Phys. 30, 191 (1959)

119. R.G. Cooks, I. Howe u. D.H. Williams, Organic Mass Spectrom. 2, 137 (1969)

120. M.A. Baldwin, Organic Mass Spectrom. 14, 601 (1979)

121. A. Maccoll u. D. Mathur, Organic Mass Spectrom. 16, 261 (1981)

122. I. Hertel u. Ch. Ottinger, Z.Naturforsch. 22A, 40 (1967)

123. P. Brown, Organic Mass Spectrom. 3, 1175 (1970)

124. R.D. Hickling u. K.R. Jennings, Organic Mass Spectrom. 14, 605 (1979)

125. D.H. Williams u. R.G. Cooks, Chem.Commun. 1968, 663

126. P.C. Burgers u. J.L. Holmes, Organic Mass Spectrom. 17, 123 (1982)

127. N. Takaishi, Y.Inamoto, K. Tsuchihashi, K. Yashima u. K. Aigami, J.Org.Chem. 40, 2929 (1975)

128. N. Takaishi, Y. Inamoto, K. Aigami u. Y. Fujikura, J.Org.Chem. 42, 2041 (1977)

129. E. Osawa, K. Aigami, N. Takaishi, Y. Inamoto, Y. Fujikura, Z. Majerski, P.v.R. Schleyer, E.M. Engler u. M. Farcasiu, J.Am.Chem.Soc. 99, 5361 (1977)

130. J. Janjatovic, D. Skare u. Z. Majerski, J.Org.Chem. 39, 651 (1974)

131. N. Takaishi, Y. Inamoto u. K. Aigami, J.Org.Chem. 40, 276 (1975)

132. T. Pehk, E. Lippmaa, V.V. Sevostjanova, M.M. Krayuschkin u. A.I. Tarasova, Org.Magn.Resonance 3, 783 (1971)

133. T. Pehk, M. Alla u. E. Lippmaa, Org.Magn.Resonance 5, 351 (1973)

134. G.E. Maciel u. H.C. Dorn, R.L. Greene, W.A. Kleschick, M.R. PetersonJr. u. H.G. Wahl Jr., Org.Magn.Resonance 6, 178 (1974)

135. H. Duddeck, Org.Magn.Resonance 7, 151 (1975)

136. H. Duddeck u. Md.R. Islam, Org.Magn.Resonance 16, 32 (1981)

137. A. Streitwieser Jr., Chem.Rev. 56, 571 (1956)

138. P. Schreiber, Chemiker Zeitung 93, 957 (1969)

139. H.C. Brown, G.O. Olah, H. Hogeveen u. E.M.G.A. van Kruchten, W. Kirmse, Top.Curr.Chem. 80, (1979)

140. C. Walling in "Molecular Rearrangements", Vol 1, P.de Mayo, Ed., Interscience, New York, 1963

141. R. Kh. Freidlina "Advances in Free Radical Chemistry", Vol 1, G.H. Williams, Ed., Academic Press, New York,1965

142. A. Fish, Quart.Rev. 18, 243 (1964)

143. J.A. Kerr u. A.C. Lloyd, Quart.Rev. 22, 549 (1968)

144. J.W. Wilt in "Free Radicals", Vol 1, J.K. Kochi, Ed., Wiley-Interscience, New York, 1973, S. 335 ff.

145. H.E. Zimmerman u. A. Zweig, J.Am.Chem.Soc. 83, 1196 (1961)

146. H.E. Zimmerman in "Molecular Rearrangements", Vol 1, P.de Mayo, Ed., Interscience, New York, 1963

147. H.A. Staab, "Einführung in die theoretische organische Chemie", Verlag Chemie, Weinheim 1975

148. E. Heilbronner u. H. Bock, "Das HMO-Modell und seine Anwendung", Bd. 1, Verlag Chemie, Weinheim, 1968

149. J.A. Berson, C.J. Olsen u. J.S. Walia, J.Am.Chem.Soc. 84, 3337 (1962)

150. T.H. Lowry u. K. Schneller-Richardson, "Mechanismen und Theorie in der organischen Chemie", Verlag Chemie, Weinheim, 1980, S. 554 ff.

151. C. Wentrup, "Reaktive Zwischenstufen I", Thieme, Stuttgart, 1979, S. 85

152. H.E. Zimmerman, Acc.Chem.Res. 5, 393 (1972)

153. J.A. Berson, C.J. Olsen u. J.S. Walia, J.Am.Chem.Soc. 82, 5000 (1960)

154. M. Julia, Pure Appl.Chem. 15, 167 (1967)

155. M. Julia, Acc.Chem.Res. 4, 386 (1971)

156. B.M. Benjamin, E.W. Hagaman, V.F. Raaen u. C.J. Collins, Fuel 58, 386 (1979)

157. F.H. Westheimer, Chem.Rev. 61, 265 (1961)

158. K.B. Wiberg, Chem.Rev. 55, 713 (1955)

159. V. Gold u. D.P.N. Satchell, Quart.Rev. 9, 51 (1955)

160. E.S. Lewis, Top.Curr.Chem. 74, 32 (1978)

161. G.A. Russell in "FreeRadicals", Vol 1, J.K. Kochi, Ed., Wiley-Interscience, New York, 1973, S. 312

162. E.S. Lewis u. K. Ogino, J.Am.Chem.Soc. 98, 2260 (1976)

163. G.A. Russell, J.Am.Chem.Soc. 80, 5002 (1958)

164. K.B. Wiberg u. L.H. Slaugh, J.Am.Chem.Soc. 80, 3033 (1958)

165. W.H. Urry, Abstr. 12 th National Organic Symposium, Denver, Colorado, June, 1951

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

D.Babel, M.Baumann, E.Bayer, W.Braun, E.Breitmaier, W.Bues, G.Gauglitz, G.Greiner, G.Häfelinger, R.Hamm, M.Hanack, W.Hewers, V.Hoffmann, G.Jung, S.Kemmler-Sack, H.Kessler, W.Kiedaisch, G.Kortüm, W.Kraus, H.Krüger, D.Krug, W.Kunze, E.Lindner, I.P.Lorenz, H.Mauser, H.Meier, E.Müller, H.Oberhammer, D.Oelkrug, G.Opitz, H.Pauschmann, W.Pausewang, A.Rieker, W.Rüdorff, W.Rundel, R.Schief, W.Schweizer, F.F.Seelig, H.Stegmann, E.Stumpp, H.Suhr, W.Voelter, W.Zeil, K.-P.Zeller

Lebenslauf

12.09.1944	geboren als Sohn des Kaufmanns Eugen Müller und Frau Elisabeth in Ravensburg
01.09.1950- 01.04.1955	Besuch der Volksschule in Ravensburg
19.04.1955- 29.02.1964	nach Umzug der Eltern nach Kressbronn, Besuch des Graf-Zeppelin-Gymnasiums in Friedrichshafen Reifeprüfung 29.02.1964
02.04.1964- 31.03.1966	Ableistung des Wehrdienstes und Ausbildung zum Reserveoffizier in Weingarten
02.05.1966	Beginn des Studiums, Fachrichtung Chemie, an der Universität Tübingen
April 1967- Okt. 1968	Vordiplomprüfungen in Physik, Anorganischer und Analytischer Chemie, Physikalischer und Organischer Chemie
Okt. 1971- heute	Tätigkeit als Technischer Assistent in der Abteilung Massenspektrometrie des Chemischen Institutes der Universität
Dez. 1975	Abschluß des mündlichen Teils der Diplomhauptprüfung
Jan. 1976- Jul. 1977	Anfertigung der Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn Prof.Dr.H.Meier und Herrn Prof. Dr.K.-P.Zeller Thema "Photolyse von Diacyldiazomethanen - Ein Beitrag zur Wanderungsfähigkeit von Resten bei der Wolff-Umlagerung"
Aug. 1977	Beginn der vorliegenden Dissertation Thema "Thermische und elektronenstoß-induzierte Isomerisierungen von Homoadamantan" bei Herrn Prof.Dr.Klaus-Peter Zeller
Mai 1978	Heirat mit Ursula Rössler aus Weil/Rh.